

SÉRIE A, N° 827.

N° D'ORDRE :

1623.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christophe GAUDEFROY

1^{re} THÈSE. — ETUDE DES FIGURES DE DÉSHYDRATATION A LA
SURFACE DES CRISTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 décembre 1919, devant la Commission d'Examen.

MM. WALLERANT,	Président.
CHABRIÉ,	{ Examinateurs.
LEDUC,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

Div.
Paris
1919.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 827.

N° D'ORDRE :

1623.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christophe GAUDEFROY

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES FIGURES DE DÉSHYDRATATION A LA
SURFACE DES CRISTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 décembre 1919, devant la Commission d'Examen.



MM. WALLERANT, *Président.*
CHABRIÉ, *Examinateurs.*
LEDUC,

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1919

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen.....	F. HOUSSAY, Professeur	Zoologie.
Doyen honoraire.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Professeurs honoraires.	P. PUISEUX et Ch. VELAIN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathém. et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	KENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER...	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND..	Chimie biologique.
Professeurs.....	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	N.....	Histologie.
	N.....	Mathématiques générales.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints....	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

PREMIÈRE THÈSE.

ETUDE

DES

FIGURES DE DÉSHYDRATATION

A LA SURFACE DES CRISTAUX.

INTRODUCTION

L'efflorescence à la surface des cristaux hydratés est un phénomène fréquemment observé, mais la forme des figures n'attire pas l'attention parce qu'elle est généralement compliquée dans les circonstances ordinaires.

Pourtant, *a priori*, il y a lieu de penser que la constitution du cristal en voie de déshydratation influe sur la marche du phénomène et se manifeste dans la forme des figures. Le produit résultant de la déshydratation ne semble pas non plus être un facteur négligeable, quoique son effet soit moins immédiatement attendu dans des figures pulvérulentes.

En fait, la plupart des corps examinés ici ont confirmé cette prévision. Parmi les figures obtenues, les unes sont en relation étroite avec la symétrie du cristal sur lequel elles prennent naissance, et même avec les directions privilégiées du système réticulaire; et les autres dépendent visiblement des éléments cristallins de la matière déshydratée.

Quant aux figures qui paraissent irrégulières, elles peu-

vent se produire sur des cristaux bien formés et bien propres, et ce sont alors des figures multiples de même espèce ou des combinaisons de figures d'espèces différentes; ou bien, et, c'est un cas très fréquent, elles se forment sur des cristaux dont la surface n'est pas nette, mais couverte d'un grand nombre de petits cristaux provenant des gouttes de la solution mère qui n'ont pas été essuyées.

Toutes les espèces cristallines hydratées ne se sont pas montrées également susceptibles de fournir des résultats. Certains corps sont inaptes parce qu'ils cristallisent mal; d'autres sont déliquescents, en sorte que leur surface n'est jamais nette; d'autres s'effleurissent trop rapidement dès qu'ils sont essuyés, d'autres fondent dans leur eau de cristallisation, d'autres aussi se brisent dès l'apparition de la moindre tache d'efflorescence.

Les travaux antérieurs au mien se rapportent à 17 espèces cristallines. J'ai repris toutes ces recherches : pour 10 d'entre eux, j'ai obtenu des résultats nouveaux. J'ai étudié en outre 33 espèces cristallines parmi lesquelles 31 ont donné des résultats significatifs; les deux autres méritent d'être signalées comme des cas particuliers de cristaux inaptes à donner des figures.

Les 50 exemples cités ici ne présentent sans doute qu'un petit nombre de ceux qui peuvent donner des résultats, même parmi les corps usuels livrés au commerce. Il suffit que par leur ensemble ils montrent les phénomènes caractéristiques de la déshydratation régulière.

Si je suis parvenu à mettre en lumière quelques aspects de ce problème, c'est à Monsieur le Professeur F. Wallerant que je le dois : c'est lui qui m'a suggéré la question, c'est lui qui m'a fourni dans son laboratoire les moyens de l'étudier, c'est lui encore qui m'a soutenu de ses directions et de ses conseils; je lui témoigne ici toute ma reconnaissance.

HISTORIQUE.

Sous ce titre, on ne trouvera que la marche générale des recherches et des théories relatives au sujet. Les relations détaillées de chaque auteur devront être reprises à propos de l'étude des cas particuliers, là où elles peuvent être utilement acceptées ou discutées.

Le premier cristallographe qui ait parlé des figures de déshydratation semble être J. Grailich. ⁽¹⁾ Dans une Note de quelques lignes, il dit que les figures d'efflorescence se forment très régulièrement et que, très vraisemblablement, elles sont sous la dépendance du système cristallin. Il ne cite pas d'exemple.

Karl Pape ⁽²⁾ fut le premier qui publia des observations détaillées. Les plus précises portent sur les sulfates de fer, de zinc et de cuivre. Neuf autres corps ont été observés par lui plus sommairement.

Son procédé de production des figures consiste à chauffer les cristaux dans une étuve maintenue à une température déterminée. Les faces cristallines se recouvrent de petites taches d'efflorescence qu'il assimile à des cercles et à des ellipses.

Sur une même face, les ellipses sont semblablement disposées et le rapport des axes est constant. Sur des faces différentes, les ellipses diffèrent, mais se comportent comme les intersections d'un même ellipsoïde par les faces du cristal. Les axes de cet ellipsoïde obéissent aux lois de symétrie du cristal.

Il crut voir, dans la formation d'un ellipsoïde d'efflores-

⁽¹⁾ J. GRAILICH, *Lehrbuch der Krystallographie*, Wien, 1856. Cité par K. Pape.

⁽²⁾ KARL PAPE, *U. d. Verwitterungsellipsoid wasserhaltig. Kryst.* (*Pogg. Ann.* t. 124, 125, 133, 135, 1864-1868).

cence, l'indication de propriétés cristallographiques nouvelles, applicables notamment au système hexagonal et aux systèmes monoclinique et triclinique. C'est ainsi que le système hexagonal devrait être ramené, selon lui, au système cubique, parce que les figures de déshydratations obtenues sur les cristaux hexagonaux des dithionates de plomb de strontium et de calcium dérivent d'une sphère. De même les vrais axes cristallographiques des cristaux monocliniques et tricliniques sont, à son avis, les axes trirectangulaires de l'ellipsoïde d'efflorescence qu'il appelle « axes chimiques ».

Non seulement ces conclusions relatives à la structure des cristaux ne furent pas acceptées dans la suite, mais même beaucoup de ses observations furent contestées. Cependant, plusieurs des exemples qu'il a choisis méritent encore d'être retenus, notamment les sulfates de fer et de zinc.

Schrauf ⁽¹⁾, en 1866, dans son *Mannuel*, parle aussi des figures d'efflorescence, mais ne cite aucune expérience nouvelle. Il admet la théorie de Pape sur l'ellipsoïde d'efflorescence et la croit applicable à tous les cristaux hydratés. Il émet l'idée que les faces de clivage doivent avoir pour figures d'efflorescence des cercles. Cette idée est en contradiction avec les observations de Pape lui-même. E. Blasius ⁽²⁾, en effet dans une allusion à l'hypothèse de Schrauf, rappelle que Pape a trouvé des ellipses sur les faces (010) ou g^1 du sulfate de zinc, lesquelles sont des faces de clivage.

F. Exner ⁽³⁾, en 1873, dans une étude sur la dureté des faces cristallines, critique les expériences de Pape. Beaucoup de ses observations ne concordent pas entre elles, dit-il, et,

⁽¹⁾ SCHRAUF, *Physik. Min.* t. II. Wien, 1866.

⁽²⁾ Eug. BLASIUS, *Zersetzungsfiguren an Krystallen.* (*Zeitschrift für Krystallographie*, t. X).

⁽³⁾ Franz. EXNER, *Untersuchungen über die Harte an Krystallfläche*, Wien, 1873.

particulièrement pour le sulfate de cuivre, la plupart des figures sont oblongues plutôt qu'elliptiques. Elles n'en seraient pas moins régulières, selon Exner, car elles se rapprocheraient des figures de dureté. Mais il n'apporte aucune description nouvelle.

Weiss ⁽¹⁾, en 1877, décrivit les figures d'efflorescence du gypse. Il montra qu'elles sont régulières, mais ne ressemblent pas aux ellipses de Pape.

L. Sohncke ⁽²⁾, en 1879, reprit et critiqua les expériences de Pape au sujet des cristaux rhomboédriques. Il conclut que les cristaux de ce système comme les dithionates de plomb, de calcium et de strontium ont un ellipsoïde d'efflorescence allongé ou aplati suivant l'axe, au lieu d'une sphère comme le prétend Pape.

Devant l'insuffisance des théories de Pape, de Schrauf et d'Exner, Blasius ⁽³⁾ chercha de nouveaux faits et changea de méthode. Au lieu de chauffer les cristaux dans une étuve, il les soumit à l'action de l'air sec à froid, ou de l'alcool absolu à diverses températures. Il étudia l'alun de chrome, les sulfates de fer, de zinc, de magnésium, de nickel, le sulfate ammoniaco-magnésien, et il obtint des résultats remarquables sur plusieurs d'entre eux. L'efflorescence creusait à la surface du cristal des pyramides surbaissées dont les bords affectaient des formes polygonales en rapport avec la symétrie du cristal. Il rapprocha ces figures des figures de dissolution.

L. Sohncke ⁽⁴⁾ reprit en 1895 la description des figures de déshydratation superficielles du gypse.

(¹) WEISS, *Über Aetzfiguren bei Gyps*. (Zeitschr. d. Deutschen Geologischen, Gesellschaft, t. XXIX, 1877. Zeitschr. f. Kryst. t. III).

(²) L. SOHNCKE, *Über das Verwitterungsellipsoid rhomboedrischer Krystalle*, (Z. f. K. t. IV, 1880).

(³) EUG. BLASIUS, (Z. f. K. t. X).

(⁴) L. SOHNCKE, *Einfluss der Entwässerungstemperatur auf die Verwitterungsflecke des Gypses* (Z. f. K. t. XXX).

M. A. Lacroix ⁽¹⁾, en 1898, étudia celles qui se forment dans l'intérieur d'un cristal de gypse par un effet prolongé de la chaleur.

H.-L. Bowman ⁽²⁾, en 1900, décrivit les figures de déshydratation oblongues provoquées sur le gypse en y appuyant une tige pointue et chaude. Les phénomènes normaux de la déshydratation se trouvent ici compliqués par ceux de la conductivité.

M. Gaubert ⁽³⁾, en 1901, chauffa des lames de gypse très minces dans un liquide inactif comme le baume de Canada, ou la glycérine. Il obtint des figures déshydratées nullement pulvérulentes mais bien transparentes. Elles avaient la forme de parallélogrammes allongés suivant le clivage vitreux. C'est le premier cas signalé d'une déshydratation figurée produite par une transformation nullement efflorescente.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ.

Il est impossible, dans cette description, de classer les corps étudiés suivant l'espèce de figure de déshydratation qu'ils présentent, parce que les mêmes corps en ont souvent de plusieurs espèces, et alors il est bon de les rapprocher et de noter leurs relations. Je décrirai d'abord ceux qui m'ont paru donner les résultats les plus caractéristiques et pour lesquels j'ai dû faire des recherches plus détaillés.

LE GYPSE : M.2 ⁽⁴⁾.

Le phénomène de la déshydratation du gypse est connu

(1) A. LACROIX, *Minéralogie de la France et de ses colonies*, t. IV, et *C. R. Acad. Sc.*, t. CXXVI, 1898, p. 360 et 553.

(2) H.-L. BOWMAN, *Mineral Magazine*, t. XII, 1900.

(3) M. GAUBERT, *Sur les figures d'efflorescence* (*Bulletin de la Société française de Minéralogie* t. XXIV, 1901).

(4) J'emploierai ordinairement cette notation résumée : la lettre majus-

depuis longtemps. Lavoisier savait déjà que le gypse, sous l'influence de la chaleur, se déshydrate en deux temps : au premier il perd les trois quarts de son eau, et au deuxième il devient anhydre.

Mais Karl Pape fut le premier qui attira l'attention sur les figures blanches pulvérulentes formées par le produit de la déshydratation à la surface des lames de clivage. Il voulut y retrouver l'ellipsoïde de déshydratation qu'il avait remarqué sur d'autres cristaux. Nous laisserons de côté les évaluations qu'il en donne, attendu qu'un examen concordant de tous ses successeurs contredit l'hypothèse de l'ellipsoïde de déshydratation dans le cas du gypse. Weiss, Blasius et Sohncke, notamment, disent n'avoir jamais constaté d'ellipse. Il arrive cependant que le contour des figures se rapproche vaguement d'une ellipse (voir la photographie n° 1); mais, même alors, la distribution intérieure de la matière n'est jamais homogène comme l'exigerait la théorie de l'ellipsoïde d'efflorescence.

Figures superficielles à quatre secteurs. — La description de Weiss est plus exacte. Il produisit les figures en chauffant une lamelle de clivage g^1 (010) dans du baume de Canada. Elles sont à peu près rectangulaires et divisées en quatre secteurs comme une enveloppe de lettre.

Sohncke détaille davantage cette description. Des quatre triangles qui composent la figure, deux sont plus sombres et deux plus clairs (voir la photographie n° 2).

Ceux-ci, opposés par le sommet, comprennent dans leur ouverture la trace du clivage vitreux h^1 (100) ou l'arête verticale

cule qui suit le nom du corps est l'initiale de l'un des termes : Cubique, Quadratique, Rhomboédrique, Orthorhombique, Monoclinique, Triclinique, indiquant le système cristallin. Le chiffre qui suit indique le nombre de molécules d'eau de l'hydrate.

du gypse. Ils sont striés de lignes parallèles entre elles qui font un angle variable de 2° ou 3° avec le clivage vitreux dans l'angle obtus que fait celui-ci avec le clivage fibreux.



Photographie n° 1.

Grossissement : 80 diamètres.

Gypse. Figures à quatre secteurs sur la face g^1 .

Les deux secteurs plus sombres paraissent moins simplement ordonnés; on y remarque quelques lignes profondément gravées, parallèles entre elles et au clivage fibreux e^1 (011). Les autres se rapprochent plus ou moins de cette direction.

La température a, selon lui, une grande influence sur la forme extérieure des figures : plus leur température de for-

mation est élevée, plus elles sont allongées verticalement.

L'angle des diagonales peut varier d'une dizaine de degrés, mais les secteurs comprenant le clivage vitreux restent toujours aigus avec un angle moyen de 81° . L'une des diago-



Photographie n° 2.

Gypse. Figures à quatre secteurs sur la face g^1 .

nales, située dans l'angle aigu des deux clivages fibreux et vitreux, fait avec celui-ci un angle d'environ 35° ; l'autre diagonale, située dans l'angle obtus fait avec le même clivage un angle d'environ 45° .

Des figures tout à fait semblables à celles-ci se produisent dans l'air en chauffant le gypse au dessus de 80° . Les figures se produisent très lentement entre 80° et 100° et facilement

entre 100° et 120° . C'est dans une étuve, vers 115° que j'ai obtenu les figures de la photographie n° 2.

A la description de Sohncke, j'ajouterai d'abord, un examen optique. La matière effleurie se prête mal à cet examen. On la rend plus transparente en l'imprégnant d'un liquide inactif assez réfringent, la nitrobenzine par exemple. On met en évidence sa biréfringence en tournant la platine du microscope polarisant jusqu'à l'extinction de la lame de gypse, et en interposant sur la marche des rayons une lame teinte sensible. Deux secteurs opposés ont alors la même teinte. Quand on retourne la lame teinte sensible, les teintes de deux secteurs voisins s'échangent à peu de chose près, indiquant l'égalité approximative des retards, mais des orientations optiques différentes.

Des fragments de ces figures détachés montrent qu'elles sont composées de fibres extrêmement tenues, soyeuses et courbes.

Dans les secteurs striés verticalement, ces fibres sont disposées symétriquement de chaque côté des stries, leur donnant l'aspect d'une plume d'oiseau. Elles sont parallèles à leur axe au point de contact avec lui, puis elles s'en écartent progressivement jusqu'à faire à l'extrémité de leur courbe un angle d'une trentaine de degrés. Toutes s'éteignent parallèlement à leur allongement qui est positif, leurs réfringence et biréfringence sont supérieures à celles du gypse.

Des fibres analogues occupent les secteurs latéraux, mais elles ne sont plus groupées symétriquement de chaque côté de stries, leur direction est plus variable et se rapproche d'une manière générale du clivage fibreux.

Puisque la déshydratation du gypse conduit à deux produits différents, l'hémihydrate et l'anhydre soluble, il était utile de chercher si l'un des deux se formait exclusivement dans ces figures. Il fallait autant que possible éviter la for-

mation de figures d'espèces différentes, en particulier de celles qui naissent dans la masse du cristal. Grâce à la perfection du clivage g^1 , on peut tailler des lamelles, si minces que la déshydratation se produit exclusivement par des figures superficielles. En opérant sur des lamelles de ce genre, à une température voisine de 100° , il s'est formé de l'hémihydrate. Ces mêmes lamelles, portées à 120° , sont devenues anhydres, sans avoir changé d'aspect extérieur.

La réversibilité et la rapidité de cette transformation sont mises en évidence par l'emploi d'un microscope à platine chauffante. On dispose entre nicols croisés une lamelle constituée par des figures semblables à celles qui viennent d'être décrites, et on observe les couleurs de biréfringence. Bientôt un trouble passe sur la préparation et, sans que les formes aient changé, les couleurs sont différentes, la biréfringence s'est accrue subitement. Alors, sans refroidir la préparation, on la couvre d'une petite cloche formée d'un anneau de verre, collé sur une lame couvre-objet, et contenant du papier d'amiante imbibé d'eau. Immédiatement, les figures reviennent à leur couleur primitive. On peut répéter cette transformation plusieurs fois sans que la forme et la distribution de la matière en paraissent changées.

De là vient que les figures se ressemblent beaucoup dans leur forme et dans leur structure, quelle que soit la température à laquelle elles se produisent. On peut les obtenir à 80° , après plusieurs heures de séjour dans l'étuve, ou à 120° , après quelques minutes. Et dans l'un et l'autre cas, même, si l'anhydre se produit finalement, c'est l'hémihydrate qui se forme d'abord.

Les relations de l'anhydre et de l'hémihydrate seront mieux précisées, à l'aide des autres figures.

Figures externes polygonales. — M. Gaubert a obtenu des

figures différentes de celles qui viennent d'être décrites en chauffant des lamelles de clivage g^1 dans la glycérine ou dans le baume de Canada. J'ai observé que ces figures se forment quelquefois à l'air libre.

Elles ont la forme d'hexagones très allongés, verticalement. Les deux côtés principaux de ces hexagones sont parallèles au clivage vitreux. Deux autres plus ou moins courbes sont situés dans l'angle obtus des deux clivages fibreux et vitreux et font avec celui-ci un angle variable de 40° à 52° . Ces lignes courbes correspondent aux intersections des faces a_3 , plus ou moins courbes, avec la face g^1 . Enfin les deux derniers côtés des hexagones sont parallèles au clivage fibreux. Ils sont moins souvent réalisés. La matière ainsi transformée, est transparente, formée de bandes ou de fibres parallèles à l'arête verticale, s'éteignant suivant leur allongement, plus réfringentes et biréfringentes que le gypse, et positives dans le sens de leur longueur.

Chacune de ces bandes ayant une teinte de biréfringence uniforme sur toute son étendue, l'épaisseur de la lame déshydratée y est partout la même, c'est-à-dire que la surface de contact avec le cristal primitif est une face g^1 . En sorte que le solide déshydraté se limite par des faces privilégiées du système réticulaire du gypse : h^1 (100), g^1 (010), e^1 (011) et aussi par une face courbe a_3 existant sur les cristaux naturels.

On retrouvera sur d'autres corps la même espèce de figures : un polyèdre de déshydratation dérivé du cristal primitif. Deux caractères distinguent celui-ci de la plupart des autres : 1° la matière déshydratée est orientée sur le cristal primitif, comme s'il y avait transformation directe; 2° les faces de ce polyèdre sont presque exclusivement des faces de clivage facile, et l'accroissement de la figure n'est pas progressif, car celle-ci atteint sa limite brusquement, par une sépara-

tion accompagnée d'un bruit sec. La déshydratation se fait avec une contraction d'un quart environ, comme on le montrera plus loin, c'est-à-dire que le cristal secondaire, avant de se séparer, exerce sur le cristal primitif une traction qui augmente avec les dimensions de la partie déshydratée, en sorte que la séparation se produit par les faces de moindre cohésion. Cette cause, purement mécanique, n'est peut-être pas la seule qui détermine la forme polygonale des figures, mais elle est plus manifeste ici que dans la plupart des figures polyédriques de déshydratation. Le degré de déshydratation n'a pas été cherché directement : mais comme des figures tout à fait analogues se produisent parfois dans l'air, à côté des figures à quatre secteurs précédemment décrites, il y a lieu de croire qu'elles sont composées comme elles d'hémihydrate à 100° et d'anhydre à 120° .

Figures internes en forme de rosaces. — M. Lacroix a étudié les figures produites dans la masse de morceaux épais de gypse. Il en a trouvé de deux sortes, dont l'une présente sur la face de clivage g^1 l'aspect d'une rosace octogonale, plus allongée parallèlement à l'arête verticale du gypse que perpendiculairement. Ces rosaces se partagent en quatre secteurs principaux, correspondant aux quatre secteurs des figures superficielles décrites un peu plus haut, et chacun d'eux se subdivise moins nettement en deux autres à peu près symétriques. Elles sont formées de fibres enchevêtrée de façons différentes dans chacun d'eux. La distribution des figures superficielles à quatre secteurs y est reconnaissable, mais compliquée de lignes parallèles à celle des deux diagonales principales qui est la plus voisine. Une section normale à g^1 montre des figures aplaties selon cette face et contenant des fibres obliques croisées symétriquement comme dans une macle suivant g^1 . Pour une section parallèle à h^1 ,

ces fibres obliques s'éteignent symétriquement à 20° de la trace de g^1 . M. Lacroix a trouvé que les fibres constitutives sont des cristaux hexagonaux positifs anhydres, plus réfringents et plus biréfringents que le gypse.

J'ai souvent constaté des figures analogues : mes observations concordaient avec celles de M. Lacroix sauf que la matière formée était l'hémihydrate à 100° , l'anhydre à 120° .

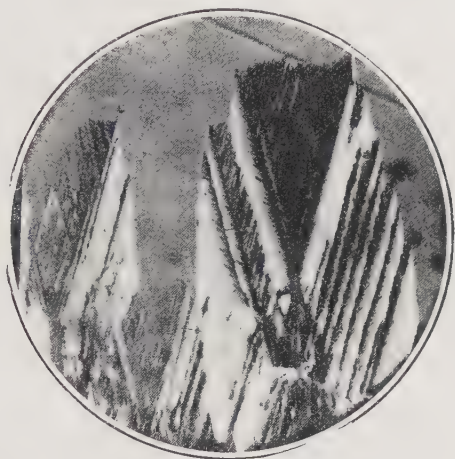
M. Lacroix a décrit une autre espèce de figures formées de bandes parallèles à l'arête verticale du gypse et dont l'extinction est notablement oblique. Il y voit une forme triclinique de l'anhydre. Ces dernières figures sont probablement de même nature que celles que je vais décrire.

Figures internes à réseaux croisés. — On les obtient en chauffant le gypse dans un espace presque clos, par exemple dans un tube bouché n'ayant de communication avec l'atmosphère extérieure que par une petite ouverture. De cette manière, la déshydratation se produit très lentement et dans une atmosphère humide, où le gypse et ses produits de déshydratation sont dans un état voisin de l'équilibre.

La photographie n° 3 représente ces figures. Elles ont quatre secteurs, dont deux ayant une ouverture de 30° ont pour bissectrice le clivage vitreux. Il sont couverts de deux réseaux de fibres rectilignes parallèles aux côtés. Les secteurs obtus sont composés de fibres beaucoup plus fines, soyeuses et courbes, partant des bords du secteur et se rapprochant à leur extrémité de la bissectrice obtuse. En somme, ces figures paraissent symétriques par rapport à deux plans normaux sur g^1 , dont l'un serait h^1 et l'autre un plan normal à $h^1 g^1$.

Toutes les fibres élémentaires qui composent ces figures s'éteignent dans la direction de leur allongement c'est-à-dire

à 15° à droite et à gauche de l'arête verticale; elles sont plus réfringentes et plus biréfringentes que le gypse.



Photographie n° 3.

Grossissement : 90 diamètres

Figures obtenues dans la masse du gypse, vues par la face g^1 , entre nicols croisés. On aperçoit le clivage vitreux, obliquement placé en haut et à droite.

Les figures à réseaux croisés se présentent quelque fois sous un aspect qui a beaucoup d'analogie avec les figures à extinction oblique de M. Lacroix. Au lieu de s'étendre librement à droite et à gauche, elles se limitent par des clivages verticaux, ce qui leur donne la forme de longues bandes striées de fibres rectilignes formant un angle de 15° avec les clivages verticaux comme dans les secteurs aigus de la photographie n° 3. De plus, les fibres obliques ne se croisent pas toujours, en sorte que certaines portions de la figure sont couvertes de fibres inclinées à 15° de l'arête verticale d'un côté, tandis que d'autres portions sont couvertes de fibres inclinées à 15° de l'autre côté, ce qui explique les extinctions obliques.

Bâtonnets hexagonaux. — A côté des figures à réseaux croisés se trouvent, dans la masse du cristal de gypse, des aiguilles dirigées parallèlement à l'arête verticale. On en trouve aussi d'orientation variées.

Ces aiguilles sont beaucoup plus grosses que les fibres décrites jusqu'ici. Elles ont souvent plusieurs millimètres de longueur et peuvent atteindre 5 centièmes de millimètres de diamètre. Leur section est un hexagone régulier, autant qu'on peut en juger par les angles plans, car le mauvais état des faces n'a pas permis une mesure au goniomètre. Elles portent sur leurs arêtes des figures de corrosion polygonales d'origine inconnue, qui sont centrées et symétriques, ce qui confirmerait l'hypothèse d'un réseau rhomboédrique. D'ailleurs, au point de vue optique, elles sont uniaxes positives et très biréfringentes.

Je les ai soumises à la même épreuve de transformation que les figures superficielles. Sur la platine chauffante d'un microscope polarisant, on voit apparaître à la surface de ces cristaux de petites paillettes diversement colorées, et, quelques secondes plus tard, la teinte de biréfringence redevient uniforme, mais elle a monté, et correspond, dans l'échelle des teintes, à un retard double. Le cristal n'est pas brisé, il n'a pas changé de forme. Inversement, par simple refroidissement, ou bien sans changer la température, par l'action d'une cloche saturée d'humidité, les paillettes viennent d'abord troubler la surface du cristal, qui reprend ensuite un aspect homogène avec sa couleur primitive.

Ce phénomène correspond bien à la formation alternative de l'hémihydrate et de l'anhydre. Pour vérifier cette transformation par des pesées, j'ai étalé en couche mince le produit de la déshydratation formé dans l'intérieur d'un gros cristal, et, l'ayant chauffé à 110°, j'ai constaté qu'il était anhydre. Puis, ayant placé dans l'étuve un récipient d'eau

chaude, j'ai constaté vingt minutes après que la masse était entièrement transformée en hémihydrate. Enfin, ayant enlevé l'eau, le produit redevenait anhydre.

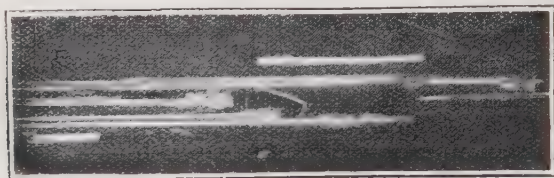
Assimilation des diverses figures du gypse, quant à la forme et quant à la composition. — On peut rapprocher, quant à la forme, à la structure et à la composition, les figures superficielles des figures internes.

D'abord, les figures superficielles à quatre secteurs de Weiss sont assimilables aux figures internes en forme de rosaces de M. Lacroix. Les orientations des fibres qui les constituent sont très semblables, et elles diffèrent surtout par l'épaisseur de la matière déshydratée. D'un autre côté, les bâtonnets hexagonaux sont assimilables aux figures polygonales externes de M. Gaubert. Leurs formes sont différentes, puisque les figures polygonales externes se limitent par des plans du cristal primitif, tandis que les bâtonnets hexagonaux internes se limitent par les faces propres au cristal secondaire, mais les orientations sont les mêmes.

Les bâtonnets hexagonaux sont encore assimilables aux figures à réseaux croisés dont ils ne diffèrent que par l'orientation des fibres. En effet, on observe souvent que les bâtonnets donnent naissance aux figures à secteurs croisés. Celles-ci se trouvent souvent, par exemple, aux extrémités des bâtonnets, leur centre coïncidant avec la pointe de ces derniers (voir la photographie n° 4). Latéralement aussi, des moitiés de figures à secteurs croisés se trouvent greffées en des points quelconques de la surface des bâtonnets et ne se sont développées, à partir de là, que d'un côté du bâtonnet. Celui-ci préexistait donc aux figures à secteurs croisés et leur a donné naissance.

Les six formes principales des figures du gypse : les figures externes à quatre secteurs de Weiss, les figures polygo-

nales externes de M. Gaubert, les figures internes en formes de rosaces, les bandes verticales à extinction oblique de M. Lacroix, les figures à secteurs croisés et les bâtonnets hexagonaux sont ainsi ramenés à deux groupes : d'une part le groupe des figures à quatre secteurs de Weiss, et de l'autre le groupe contenant les figures polygonales de M. Gaubert.



Photographie n° 4.

Figures de déshydratation interne du gypse : bâtonnets hexagonaux donnant naissance à des figures à réseaux croisés. Le cristal de gypse qui les contient, vu par la face g^1 , est à l'extinction entre nicols croisés.

L'assimilation directe de ces deux groupes n'est pas aussi facile; les formes de transition font défaut, mais les figures de l'un et de l'autre présentent de grandes analogies : les fibres élémentaires qui les composent ont des propriétés optiques semblables; la plupart des figures des deux groupes naissent dans les mêmes conditions sur les mêmes cristaux de gypse, et elles sont dues à la formation d'un même corps, l'hémihydrate, lequel passe ensuite à l'anhydre soluble sans changement de forme appréciable dans un groupe comme dans l'autre.

Indices de réfraction de l'hémihydrate et de l'anhydre soluble. — J'ai utilisé pour cette recherche le phénomène de Becke qui indique si un corpuscule est plus ou moins réfringent que le liquide où il est plongé. En interposant le polariseur seul sur la marche des rayons, on peut évaluer séparément les deux indices des particules biréfringentes. Les liquides employés furent l'aniline ($n = 1,588$); la nitroben-

zine ($n = 1,553$) ; la créosote ($n = 1,536$) et leurs mélanges. Voici le Tableau qui résume les résultats :

	n_D	n_F	$n_D - n_F$
Anhydre.....	1,56	1,50	0,06
Hémihydrate.....	1,57	$\geq 1,55$	$\geq 0,02$

L'hémihydrate et l'anhydre sont tout deux uniaxes et optiquement positifs. Ces chiffres trouvés sur les bâtonnets hexagonaux coïncident avec ceux qu'on peut tirer de toutes les figures.

Remarque sur la métastabilité de l'hémihydrate et de l'anhydre soluble. — La formation de l'hémihydrate en partant de l'anhydre soluble, c'est-à-dire de l'anhydre qui se forme par déshydratation du gypse et qui est différent de l'anhydrite, semble être en contradiction avec la métastabilité de l'hémihydrate établie par Van't Hoff ⁽¹⁾. Le gypse en présence de l'un de ses trois produits de déshydratation connus, l'hémihydrate, l'anhydre soluble et l'anhydrite, a des tensions de vapeurs croissantes du premier au troisième. L'hémihydrate est donc instable en présence du mélange gypse-anhydre soluble; de même l'anhydre soluble est instable en présence du mélange gypse-anhydrite.

Mais, en pratique, il faut tenir compte de la rapidité avec laquelle s'établit chacun des équilibres. Le mélange hémihydrate-anhydre soluble en présence de la vapeur d'eau s'équilibre en peu de minutes; le mélange gypse-hémihydrate met beaucoup plus de temps. Quant aux équilibres de l'anhydrite avec les autres modifications, ils sont extrêmement lents. Aussi, dans une expérience qui dure quelques minutes seulement, ces corps se comportent tous comme s'ils étaient stables, et, particulièrement, l'anhydre soluble passe à l'hé-

⁽¹⁾ J.-H. VAN'T HOFF, *Untersuchungen u. die Bildungsverhältnisse der Ozeanischen Salzablagerungen*. Leipzig, 1912.

mihydrate en présence de la vapeur d'eau avant d'avoir formé une quantité de gypse appréciable.

Transformation des figures par absorption de vapeur d'eau à froid. — Ayant remarqué des anomalies aussi bien dans les propriétés optiques des figures après refroidissement, que dans l'état de déshydratation, j'ai été amené à en chercher la cause. En vieillissant à l'air libre, les figures perdent lentement de leur réfringence et de leur biréfringence sans que l'aspect extérieur change plus que dans la transformation de l'hémihydrate en anhydre, et, en même temps, elles absorbent de l'eau en plus grande quantité que n'en suppose la formule de l'hémihydrate.

On ne peut pas interpréter ce fait comme un retour partiel au gypse. A la vérité, l'hémihydrate, étant instable, se transforme très lentement en gypse et en anhydrite, mais l'augmentation de poids constatée ici ne produit pas du gypse, car la réaction ne s'arrêterait que lorsque tout l'hémihydrate serait transformé en dihydrate, tandis qu'elle s'arrête bien avant. J'ai soumis l'hémihydrate à l'épreuve suivante : Au sortir de l'étuve, il est mis à refroidir en vase clos. Dès que celui-ci est ouvert, on constate une augmentation de poids de la matière, et cette réaction cesse au bout de 3 ou 4 heures lorsque le poids montre un état d'hydratation correspondant à $0,66^{\text{mol}}$ d'eau environ. D'ailleurs, le poids de ce nouveau corps n'est pas absolument fixe, il augmente ou diminue d'un jour à l'autre, accusant des variations comprises entre $0,63$ et $0,70^{\text{mol}}$ d'eau. Ce résultat concorde avec les analyses du sulfate de chaux, (plâtre cuit), utilisé couramment pour faire le plâtre gâché. Le Tableau suivant reproduit les analyses publiées par Ed. Landrin (1). J'omets les colonnes

(1) ED. LANDRIN, *Recherches sur la cuisson du plâtre* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. 3, 1871).

concernant les impuretés, et j'ajoute deux colonnes dont l'une exprime le rapport de l'eau à l'anhydre, et l'autre exprime la quantité d'eau en molécules.

Analyse des plâtres cuits (carrières d'Argenteuil).

Bancs.	Eau p. 100.	Sulfate anhydre p. 100.	Rapport de l'eau au sulfate anhydre.	Eau en molécules.
Banc Blanc.....	7,10	92,56	0,0769	0,58
Banc Cheveu.....	7,50	89,78	0,0857	0,64
Banc Mouton.....	7,67	80,27	0,0848	0,64
Banc Marabais.....	7,67	87,99	0,0871	0,65
Plâtre à Mouler n° 1.	7,94	89,60	0,0886	0,67
» n° 2.	7,92	90,01	0,0880	0,666

Tous ces échantillons contiennent plus d'eau que n'en exige l'hémihydrate et se rapprochent d'un hydrate à 0,66 mol d'eau.

Poids spécifiques et volumes moléculaires des produits de déshydratation. — J'ai utilisé, pour la recherche des densités la nitrobenzine et le xylol. La perte de poids de la poudre dans le liquide conduit au poids spécifique. Le poids spécifique de l'anhydre est 2,46; celui de l'hémihydrate, 2,55; celui du corps à 0,66 mol d'eau est 2,62.

Ici se place une remarque sur les volumes moléculaires de ces divers éléments. Les volumes moléculaires indiquent les contractions ou les dilatations qui accompagnent la formation des figures ou leurs transformations. Ces données sont résumées dans le Tableau suivant :

		Hydrate à 0,66 mol. d'eau.	Hémi- hydrate.	Anhydre soluble.	Anhydrite.
Poids moléculaire....	172	148	145	136	136
Poids spécifique.....	2,32	2,62	2,55	2,46	3,3
Volume moléculaire..	74	56	56	55	41

On voit par là que les volumes moléculaires du gypse et de ses produits métastables de déshydratation sont dans le rapport de $\frac{74}{56}$ ou environ de $\frac{4}{3}$.

La contraction produite par la déshydratation du gypse est donc considérable, ce qui explique l'éclatement brusque qui accompagne la formation des figures dans la glycérine.

Par contre, les trois produits métastables de la déshydratation ont des volumes moléculaires très voisins, ce qui s'accorde bien avec l'absence de changements dans la forme des figures lorsqu'on fait varier l'état d'hydratation.

La transformation réversible de l'hémihydrate en anhydre soluble sans aucune fragmentation des cristaux est un nouvel exemple d'un phénomène qui se rencontre rarement. On connaît deux séries de corps qui ont cette propriété : les zéolites et les oxalates complexes étudiés par Wyrouboff (¹).

Dans le cas des zéolites, la quantité d'eau absorbée ou perdue est variable, et la tension de vapeur des cristaux augmente à mesure qu'ils en contiennent davantage. Au contraire, les oxalates complexes perdent une proportion d'eau déterminée, une molécule.

Le sulfate de calcium se rapproche des zéolites lorsqu'il contient une quantité d'eau comprise entre une demi-molécule et $0^{\text{mol}},66$ d'eau. Nous avons vu, en effet, que la quantité d'eau absorbée varie un peu avec les conditions atmosphériques ; mais, de plus, lorsqu'on met le corps contenant une demi-molécule d'eau en présence du corps qui en contient $0^{\text{mol}},66$, le poids du premier augmente tandis que celui du second diminue.

Il en est tout autrement de la transformation de l'hémihydrate en anhydre. Ces deux corps mis en présence l'un de l'autre, à 110° en vase clos, ne changent pas de poids.

(¹) WYROUBOFF, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIII, 1900.

Cette dernière transformation se rapproche donc de celle des oxalates complexes.

Sulfates de la série magnésienne.

SULFATE DE CUIVRE : T.5.

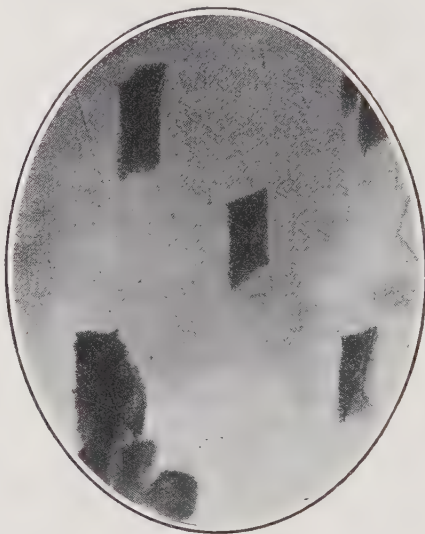
Figures à quatre secteurs. — Le sulfate de cuivre a été desséché dans l'air à la température ordinaire par Blasius, qui n'a pas obtenu de figures régulières. Cependant, j'ai observé que les cristaux, soumis pendant plusieurs jours à l'action du dessiccateur sulfurique se recouvrent de figures qui, sur la même face, sont semblables entre elles. Ce sont des parallélogrammes ayant de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{10}$ de millimètre de longueur.

Les côtés ne sont pas très accusés ni parfaitement rectilignes, mais les diagonales sont plus nettes et plus profondément gravées, comme le montre la photographie n° 5. L'une des diagonales, la plus longue, est ordinairement plus marquée, et l'autre ne se trouve quelquefois que par tronçons, ou même n'existe pas. Dans ce dernier cas, la figure prend extérieurement la forme d'un fuseau dont l'axe est, nettement marqué.

Un examen optique sur des figures récemment sorties du dessiccateur, et imprignées d'huile, permet de distinguer quatre plages où l'orientation est uniforme. La couleur propre des cristaux de sulfate de cuivre gêne l'observation des teintes de biréfringence. Néanmoins, on peut voir que chacun des quatre coins de la figure possède une biréfringence positive suivant l'allongement de la diagonale qui y aboutit. C'est un cas analogue à celui du gypse, mais les particules cristallines déshydratées sont trop petites pour qu'on puisse distinguer leur forme.

De même que pour le gypse, la position des diagonales n'est pas absolument fixe : elle subit d'une figure à l'autre

des variations de plusieurs degrés. Sur les faces de la zone verticale, la plus longue des diagonales est parallèle à l'axe de cette zone ; l'autre est inclinée dans une direction qui, sur la face (110) , est à peu près parallèle à la face terminale $(1\bar{1}1)$.



Photographie n° 5.

Grossissement : 130 diamètres.

Sulfate de cuivre.

Figures à quatre secteurs sur la face m de Mallard (110) de Groth.)

A droite : figuré de dissolution.

Sur les faces voisines de (110) , la diagonale oblique est penchée du même côté, mais elle forme avec la diagonale principale un angle d'autant plus aigu que la face considérée fait un angle dièdre plus petit avec la face (110) ; et, sur les faces les plus écartées de cette zone : $(1\bar{3}0)$ et (010) , on n'obtient le plus souvent qu'un fuseau vertical. Sur les faces qui se trouvent aux extrémités de la colonne verticale, les figures

régulières sont plus difficiles à obtenir et les diagonales sont moins distinctes ; celles-ci se rapprochent généralement de directions parallèles aux faces (010) et (110).

Le sous-hydrate ainsi forme a 3^{mol.} d'eau. Ce chiffre a été obtenu en réhydratant le produit de l'efflorescence en présence de la solution saturée de sulfate de cuivre.

Figures polygonales. — Le sulfate de cuivre se déshydrate aussi dans l'alcool en donnant d'autres figures très régulières.

Blasius a inauguré cette méthode en laissant séjourner les cristaux pendant quelques heures dans l'alcool absolu entre 46° et 50°. Il a obtenu de belles figures anguleuses sur certaines faces et de mauvaises sur les autres.



Photographie n° 6.

Grossissement : 1,5.

Sulfate de cuivre.

Figures polygonales sur la face *m*.

En opérant dans l'alcool bouillant, j'ai obtenu des figures régulières sur toutes les faces, et transparentes au début.

On peut obtenir des figures relativement grandes comme celles de la photographie n° 6 par le procédé suivant : on met

un cristal dans un tube à essais avec de l'alcool absolu. On bouche solidement le tube et on le place dans le col d'un ballon qui contient de l'eau bouillante, ce qui permet de surveiller facilement la marche de l'opération. De petites taches blanchâtres ne tardent pas à apparaître et s'accroissent petit à petit jusqu'à atteindre quelques dixièmes de millimètre de longueur. Pour arrêter instantanément leur croissance, on plonge le tube dans l'eau froide.

Règle du polyèdre de déshydratation. — Sur les faces naturelles, les figures ainsi produites ont la forme de parallélogrammes, d'hexagones, ou généralement de polygones convexes dont la plupart des côtés sont parallèles aux arêtes qui limitent la face où elle se produisent.

Une règle plus synthétique remplace les descriptions spéciales aux figures diverses qui peuvent se produire sur un cristal. Si l'on considère un polyèdre de déshydratation cristallographiquement semblable et orienté parallèlement au cristal primitif, chaque figure de déshydratation est semblable à l'intersection du polyèdre de déshydratation par la surface où se produit la figure, que ce soit une face naturelle, une face de cassure conchoïdale, ou une surface artificielle de forme quelconque taillée sur le cristal.

On voit que les figures seront semblables entre elles et à la face naturelle où elles prennent naissance ; mais c'est une similitude cristallographique et non géométrique, c'est-à-dire que certains côtés peuvent manquer, d'autres n'apparaissent qu'exceptionnellement et que, d'une manière générale, leurs dimensions relatives sont variables. Ce sont là des anomalies comparables à celles qui affectent les cristaux de même espèce. Dans l'ensemble, on peut dire que les côtés des figures qui sont les plus fréquents et les plus longs sont parallèles aux faces les plus fréquentes et les plus larges, et

qu'on trouve exceptionnellement, sur les angles de ces polygones, des troncatures parallèles aux faces les plus rares et les plus petites.

La matière déshydratée est limpide au début, mais elle ne tarde pas à devenir opaque sous forme d'un amas d'efflorescence blanchâtre. Tant qu'elle reste transparente, on peut constater au microscope polarisant qu'elle n'est pas formée d'un cristal unique, mais d'un petit nombre de cristaux juxtaposés et diversement orientés; car, si l'on met d'abord le cristal primitif à l'extinction, la figure ne s'éteint pas, et de plus, si l'on tourne légèrement la préparation à droite ou à gauche, on voit certains fragments devenir plus lumineux, tandis que d'autres s'assombrissent.

Ces individus cristallins qui forment la figure n'ont d'ailleurs pas leur forme naturelle et ils se limitent mutuellement par des lignes compliquées. Leur face supérieure est une section plane qui ne contient aucune rangée du réseau secondaire, en sorte que dans la transformation un nouveau réseau cristallin se substitue au premier, comme dans le cas du polymorphisme indirect défini par Wyrouboff⁽¹⁾.

La question de savoir si la forme polygonale des figures n'est pas due aux défauts de constitution du cristal primitif sera examinée dans un résumé d'ensemble; mais en vue de cette discussion, il faut noter ici quelques détails relatifs aux défauts d'homogénéité constatés sur les cristaux de sulfate de cuivre. Les faces de la zone verticale sont généralement striées par des lignes de croissance. Sur la face (110), par exemple, elles sont parallèles à l'arête verticale, ou légèrement obliques, et vont d'une extrémité à l'autre. Elles se suivent en échelons et chacune d'elles est reliée à la suivante par un grand nombre de lignes courbes beaucoup plus fines,

(¹) *Bull. Soc. Min.*, t. XIII, 1890.

et l'on n'y voit pas de ligne parallèle à un autre axe de zone passant par cette face. Ces défauts sont très différents des figures de déshydratation.

Afin de connaître l'état d'hydratation du produit résultant de la formation de ces figures polygonales, j'ai poussé la déshydratation jusqu'à obtenir une quantité susceptible d'être pesée en changeant l'alcool à plusieurs reprises : le sous-hydrate avait 2^{mol} d'eau.

Le sulfate de cuivre se déshydrate assez rapidement lorsqu'on chauffe les cristaux dans une étuve entre 45° et 50° . K. Pape, qui a étudié les figures ainsi produites, y a vu des ellipses dérivées d'un ellipsoïde. Mais il avoue qu'un petit nombre seulement sont susceptibles de mesures. M. Gaubert qui a repris cette expérience, trouve que « la plupart des figures ont un contour plutôt hexagonal qu'elliptique. L'hexagone a un angle en haut, un angle en bas et deux côtés verticaux généralement très allongés ». Les figures que j'ai obtenues dans ces conditions sont aussi très irrégulières.

Des cristaux de sulfate de cuivre, exposés quelques heures au soleil en été, se sont recouverts de deux sortes de figures, les unes petites et à peu près circulaires, les autres plus grosses et oblongues. Les premières, très nombreuses, peuvent atteindre $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre; elles sont formées d'une matière pulvérulente partagée par des crevasses irrégulières dues à la contraction consécutive au départ de l'eau. Leur limite, qui n'est pas très régulière quoiqu'elle se rapproche d'une circonférence, est bordée d'une zone étroite biréfringente de cristaux orientés d'une manière quelconque sur le cristal primitif, mais encore enchassés dans celui-ci. Ces cristaux secondaires se déplacent lorsque la déshydratation se poursuit, et de leurs déplacements résulte la structure efflorescente, c'est-à-dire un amas désordonné de particules laissant entre elles des espaces vides.

D'autres figures, beaucoup plus grosses, pouvant atteindre plusieurs millimètres de longueur, ont une forme oblongue. Elles ne sont pas assez régulières pour se prêter à des mesures précises mais elles sont très semblables entre elles sur une même face.

Sur les faces de la zone verticale, elles sont très allongées dans le sens vertical, au point d'avoir l'apparence de bandes quatre fois plus longues que larges. Sur les faces terminales les figures sont toutes allongées parallèlement à la face $g^1(010)$ et deux fois plus longues que larges. Sur toutes les faces, ces figures oblongues sont partagées en plusieurs secteurs par des fissures diamétrales très peu marquées, rectilignes, souvent réduites au nombre de deux, et alors leurs directions sont à peu près constantes. Ainsi, sur les faces de la zone verticale, ces deux diamètres principaux font un angle d'environ 20° , ayant pour bissectrice l'arête verticale. Sur les faces terminales, ces diamètres moins réguliers ont pour bissectrice de leur angle aigu une ligne parallèle à la face g^1 . Ces figures ont donc quelque analogie avec les figures à quatre secteurs obtenus au dessiccateur, mais ici la matière déshydratée reste très consistante, et je n'ai pas pu observer d'orientation optique propre à chaque secteur.

SULFATE DE MANGANÈSE : T.5.

Les cristaux de sulfate de manganèse se déshydratent spontanément à l'air libre.

K. Pape a étudié sans succès la forme des figures. Généralement il ne se forme que des figures irrégulières parce, que la solution mère, qui a une consistance sirupeuse, adhère aux faces du cristal et y laisse un dépôt granuleux. Lorsque les cristaux ont été bien essuyés, les figures spontanées sont de deux sortes : des figures polygonales dérivées du cristal primitif et des figures dérivées du cristal déshydraté.

Figures polygonales dérivées du polyèdre primitif. — Sur les faces de la zone verticale, ces figures ont deux côté notablement plus longs que les autres et parallèles à l'arête verticale, et les côtés qui les terminent font des angles très variés avec les précédents. Plusieurs d'entre eux sont parallèles aux axes des zones principales qui passent par la face considérée. Sur la face terminale (011), les figures ont la forme de parallélogrammes dont les côtés sont parallèles aux deux faces (100) et (010).

La matière déshydratée n'est pas uniformément répartie sur la figure : elle est divisée en bandes étroites équidistantes et parallèles aux côtés, en sorte que l'espace déshydraté est couvert de polygones concentriques. Chacune de ces bandes, regardée avec un plus fort grossissement, est ponctuée ou composée de sillons vermiculaires situés grossièrement dans le prolongement l'un de l'autre. La continuité optique des fragments déshydratés n'en est pas interrompue, et, comme pour le sulfate de cuivre, une même figure contient un nombre assez petit d'individus cristallins diversement orientés.

Ces figures s'effleurissent elles-mêmes dans la suite et ne présentent plus qu'un amas blanchâtre et opaque dû sans doute à une nouvelle déshydratation. Cette circonstance, et la présence simultanée d'une deuxième sorte de figures, rend difficile l'analyse du premier sous-hydrate formé. Il est possible que ce soit l'hydrate M. 4, car des germes provenant de ces figures et semés sur un cristal 0.7 de sulfate de zinc, isopolymorphe du sulfate de manganèse, y donnent naissance à des figures elliptiques, lesquelles sont dues à la formation du cristal M. 4, comme on le verra plus loin.

Figures dérivées du polyèdre secondaire. — Ces figures se produisent plus fréquemment que les précédentes dans les

mêmes circonstances, elles sont plus visibles parce qu'au lieu d'être limpides et uniformément réparties, elles pénètrent plus profondément dans le cristal et que la matière déshydratée est fine, opaque, fendillée radialement et laisse un espace vide au centre.

Leurs diamètres sont à peu près égaux dans toutes les directions. Au microscope polarisant, on aperçoit autour de la masse pulvérulente une zone étroite composée de fragments limpides, biréfringents, diversement orientés, beaucoup plus gros que les particules efflorescentes qui occupent la partie interne. Chacun de ces fragments cristallins forme un angle saillant dont les côtés sont rectilignes comme un cristal qui s'accroîtrait dans la masse du cristal primitif par ses faces propres. Lorsque la déshydratation se poursuit, ces fragments se soulèvent, se déplacent, se divisent de nouveau, autrement dit, s'effleurissent.

Les fissures larges et profondes qui divisent la masse intérieure pulvérulente jouent un rôle dans l'accroissement de la figure : leurs extrémités sont dirigées vers les secteurs les plus saillants de la figure. Cette corrélation met en évidence le rôle de la diffusion dans la croissance des figures : l'eau dégagée par la déshydratation s'élimine plus facilement au voisinage de ces fissures ; il en résulte que la croissance est plus rapide dans les parties les plus rapprochées des parois des fissures.

Figures à quatre secteurs. — Lorsqu'on expose les cristaux de sulfate de manganèse T5 à l'action de la vapeur d'alcool pendant quelques heures à la température ordinaire, on obtient des figures semblables à celles qui se produisent sur le sulfate de cuivre : elles ont la forme de parallélogrammes divisés en quatre secteurs optiquement orientés. Deux secteurs opposés par le sommet ont des orientations parallèles.

Le phénomène est tout à fait semblable à celui qui a été décrit à propos du sulfate de cuivre.

N'ayant pu trouver directement l'état d'hydratation de ces figures, je pense néanmoins qu'elles sont formées du même hydrate que les figures analogues du sulfate de cuivre, c'est-à-dire de l'hydrate à 3^{mol} d'eau.

SULFATE DE MANGANÈSE : M.4.

La modification M.4 se dépose par l'évaporation d'une solution saturée entre 30° et 40° (¹), et s'effleurit lentement à l'air libre, en formant des taches blanches, opaques, grossièrement circulaires à l'œil nu, mais de contour ondulé sous un faible grossissement.

Les figures, profondément développées dans le cristal primitif, sont couvertes de fissures radiales de directions quelconques, largement ouvertes au centre et se terminant en pointe vers la périphérie. Si l'on ne considère que les grandes lignes du contour, chaque fissure est dirigée vers une région saillante, mais juste en face de l'extrémité de chaque fissure les côtés s'infléchissent et viennent se rencontrer sous un angle rentrant, formant ainsi une petite dépression au milieu de la partie saillante plus étendue. Cette disposition nous renseigne sur le rôle important de la diffusion dans l'accroissement des figures pulvérulentes. La vitesse d'accroissement en un point dépend de la facilité avec laquelle s'élimine la vapeur d'eau dégagée par la déshydratation. Il est évident que la forme des figures ne peut manifester la symétrie du cristal que si la matière déshydratée conserve une structure homogène, comme dans le cas suivant.

(¹) MARIGNAC, *Œuvres complètes*, t. I.

SULFATE DE FER : M.7.

Figures elliptiques. — Les cristaux de sulfate de fer, chauffés dans une étuve entre 33° et 40°, se recouvrent de taches elliptiques pulvérulentes. Quoique la masse déshydratée ait peu de consistance, la surface reste réfléchissante, accusant seulement par une légère concavité la diminution de volume qui accompagne la transformation.

Sur une même face, les figures sont semblables et semblablement orientées et le rapport des axes de l'ellipse varie d'une face à l'autre.

K. Pape, qui a signalé ce fait le premier a montré que les ellipses obtenues sur les faces différentes dérivent d'un même ellipsoïde analogue à l'ellipsoïde d'élasticité optique et qu'il appelle ellipsoïde d'efflorescence. Sur une face quelconque, les figures sont semblables à l'intersection de l'ellipsoïde d'efflorescence par cette face. Il attribue aux trois axes de l'ellipsoïde d'efflorescence les valeurs suivantes :

$$a : b : c = 1,601 : 1,437 : 1.$$

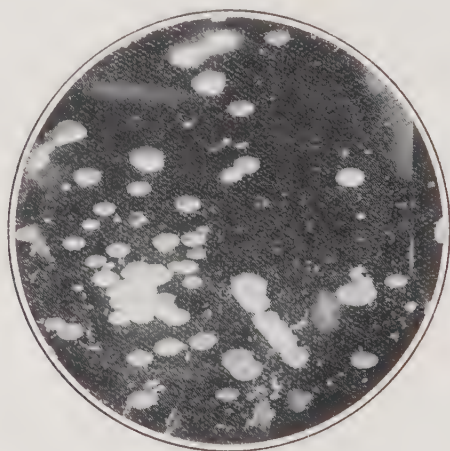
L'axe moyen b coïnciderait avec l'axe $\overline{\infty}$ de symétrie, et le petit axe c serait normal à la face a^1 ($10\overline{1}$).

Ses précisions quant à la direction de l'axe c , et quant à la valeur des axes, sont illusoires. La direction des axes, appréciée par le maximum et le minimum de longueur diamétrale des ellipses, n'est pas susceptible d'une grande précision. D'autre part, d'après ses observations elles-mêmes, le rapport des axes des meilleures ellipses mesurées sur une même face, manifeste des variations qui atteignent $\frac{1}{20}$ de la valeur de ce rapport, et néanmoins il en déduit une moyenne qu'il précise jusqu'à moins de un millième.

En reproduisant ces expériences, j'ai remarqué que les

ellipses les plus belles à l'œil nu ont un contour ondulé au microscope et que les variations dans le rapport des axes, sur une même face dépasse souvent $\frac{1}{10}$. A des erreurs de cet ordre près, les figures concordent assez bien avec l'ellipsoïde de K. Pape, les valeurs des deux premiers axes sont plutôt trop faibles.

Le corps formé par ces figures est le sulfate M. 4. L'état d'hydratation et le système cristallin ont été vérifiés séparément.



Photographie n° 7.

Grossissement : 10 diamètres.

Sulfate de fer.

Figures de déshydratation elliptiques sur la face p (001).

Verticalement à droite on voit l'arête pe^1 .

Pour déterminer le nombre de molécules d'eau de l'hydrate, j'ai pesé de la matière pulvérulente produite à la surface des cristaux dans les mêmes conditions, et je l'ai mise en présence d'une solution saturée de sulfate M. 7. Elle reprend 3^{mol} d'eau.

Quant au système cristallin des particules, il a pu être identifié avec la modification M. 4. Cette modification se dépose, en effet, dans une solution de sulfate de fer additionnée d'acide sulfurique. Si on laisse tomber dans une telle solution à peine sursaturée des parcelles provenant des figures elliptiques, on peut voir au microscope qu'elles ne se dissolvent pas, mais qu'elles prennent des facettes brillantes comme de petits cristaux en voie de croissance, puis on aperçoit nettement leurs formes qui sont celles des cristaux M. 4.

Les figures elliptiques peuvent être provoquées à volonté en un point de la surface d'un cristal choisi à l'avance. Il suffit de déposer en ce point une parcelle provenant de figures analogues. Cette parcelle agit comme un germe cristallin dans une solution sursaturée.

Des figures analogues s'obtiennent en quelques heures spontanément, à la température ordinaire, dans le dessiccateur. La photographie n° 7 représente la face p (001) du sulfate de fer M. 7, recouverte de figures produites dans ces conditions. L'hydrate formé a également 4^{mol} d'eau.

Les particules M. 4 appartenant aux figures elliptiques se réhydratent partiellement à la température ordinaire : elles se transforment en l'hydrate M. 6. On peut voir, en effet, que, lorsqu'elles sont récentes, elles se dissolvent dans une solution sulfurique de sulfate de nickel où les cristaux M. 6 sont stables, tandis qu'elles s'accroissent dans cette même solution lorsqu'elles ont séjourné quelque temps à l'air libre. C'est la raison pour laquelle les figures elliptiques, lorsqu'on les remet dans le dessiccateur à la température ordinaire après un séjour à l'air libre, ne s'accroissent plus toujours régulièrement. Elles s'entourent alors d'une zone cristalline déshydratée, très biréfringente de cristaux M. 6.

Figures polygonales dérivées du cristal primitif. —

E. Blasius a obtenu des figures de corrosion polygonales, par un procédé tout différent de celui de K. Pape. Il abandonne les cristaux de sulfate de fer dans l'alcool absolu à la température ordinaire pendant une heure. Les cristaux sont alors recouverts d'une pellicule blanche qui en se détachant montre de nombreuses figures semblables à des figures de dissolution et triangulaires. Sur la face $p(001)$, ces triangles sont isocèles, leur base est parallèle à l'axe de symétrie et les deux autres côtés sont parallèles à la face m du prisme, le sommet est dirigé vers la face $\alpha^1(10\bar{1})$. Sur le prisme, les triangles ont un côté parallèle à la base p , un autre à la face α^1 et le troisième à la face $m(110)$ voisine, de telle manière qu'un sommet est dirigé vers la face α^1 contigue. Sur la face α^1 , l'un des côtés est parallèle à la face p , les deux autres aux faces m et le sommet de ce triangle isocèle est dirigé vers la face p contigue.

Blasius rapproche ce phénomène de celui de la dissolution. Pourtant, après avoir reproduit ces figures, je crois que la dissolution joue un rôle insignifiant, car le sulfate de fer est insoluble dans l'alcool.

Dans le dessiccateur à la température ordinaire, j'ai obtenu des figures analogues à celles-ci, également pulvérulentes. Elles naissent en des points isolés et sur les mêmes cristaux que les figures elliptiques précédemment décrites. Certaines de ces figures sont parfaitement semblables à celles décrites, par E. Blasius. D'autres forment, sur les faces du prisme et sur la base p , des trapèzes dont deux côtés, très longs, sont parallèles à la face α^1 , tandis que les deux autres côtés sont parallèles aux faces m et p ; d'autres forment des triangles dont un angle plus ou moins obtus est opposé à une base parallèle à la face α^1 , tandis que les deux autres côtés, de directions variables sont probablement composés d'échelons

très petits parallèles aux directions α^1 , m et p ; d'autres enfin se réduisent à des bandes très étroites ou à des lignes parallèles à α^1 sur toutes les faces. Ces diverses formes ne sont que des variantes des figures décrites par E. Blasius : les directions des côtés sont les mêmes, seules les valeurs relatives des côtés sont variables.

On obtient encore des figures polygonales, mais formées de fragments cristallins plus gros, en exposant les cristaux à la vapeur de l'alcool à la température ordinaire pendant quelques heures. Les figures sont ordinairement des parallélogrammes, dont les côtés sont parallèles aux faces p et m , et les côtés parallèles à la face α^1 sont moins fréquents.

Toutes ces figures, sont dérivées d'un polyèdre de déshydratation tel qu'il a été défini à propos du sulfate de cuivre. Ses combinaisons principales sont p , m et α^1 , plus ou moins développées selon le procédé employé pour la déshydratation.

L'hydrate formé est M. 6. Je n'ai pas cherché à le déterminer directement, en pesant une quantité suffisante de matière transformée, parce que les figures polygonales se produisent à coté des figures elliptiques et que ces deux sortes de figures donnent naissance à deux hydrates différents. Mais, j'ai pu le déterminer autrement : par isomorphisme, des germes tirés des figures polygonales donnent naissance à des cristaux M. 6 dans une solution sulfurique de sulfate de nickel où M. 6 est stable. Une analogie avec le sulfate de cobalt, isomorphe du sulfate de fer M. 7, confirme cette épreuve. Le sulfate de cobalt M. 7 présente des figures polygonales du même genre, sans figures elliptiques, et alors c'est l'hydrate M. 6 qui se forme.

Les figures polygonales du sulfate de fer ne sont pas très stables. De petites variations hygrométriques suffisent à troubler leur accroissement régulier dans la suite, comme si

les germes cristallins M. 6 et M. 4 se mélangeaient dans les mêmes figures.

Cet exemple permet de comprendre pourquoi un certain nombre de figures de déshydratation paraissent irrégulières : elles sont formées de deux sous-hydrates différents, qui se développent en même temps. La coexistence de deux modifications inégalement stables n'est pas contradictoire lorsque les figures se forment assez rapidement, dans des conditions de température et d'hygrométrie éloignées de l'équilibre, en sorte que le sel primitif se transforme plus vite en chacun d'eux qu'ils ne se transforment mutuellement.

SULFATE DE COBALT : M. 7.

Les cristaux de sulfate de cobalt sont isomorphes du sulfate de fer M. 7, mais ils se déshydratent plus facilement. Dans le dessiccateur, ils se recouvrent immédiatement d'une pellicule cristalline. Ils ne donnent pas de figures elliptiques, ni spontanément, ni par ensemencement. A l'air libre et à la température ordinaire, ils se déshydratent lentement par des figures cristallines formées de paillettes nombreuses diversement orientées et dues à des cristaux M. 6. dont les limites sont composées de lignes compliquées et trop petites ordinairement pour qu'on puisse vérifier leur direction. Lorsque les fragments cristallins sont assez gros, ils se limitent par des lignes parallèles aux faces *p* et *m* du cristal primitif.

Le sous-hydrate formé est la modification M. 6.

Une pesée directe indique la perte d'une molécule d'eau. Quant au système cristallin, il est déterminé indirectement par l'ensemencement des fragments cristallins déshydratés dans une solution sulfurique de sulfate de nickel où se déposent les cristaux M. 6. Les fragments s'accroissent en prenant les formes des cristaux M. 6.

SULFATE DE ZINC : 0.7.

Les cristaux de sulfate de zinc s'effleurissent facilement à la température ordinaire dès que la tension de vapeur d'eau s'abaisse au-dessous de 4^{mm} .

Figures elliptiques. — Bien que le sulfate de zinc ne cristallise pas dans le même système que le sulfate de fer, les figures de déshydratation de ces deux corps offrent beaucoup d'analogies.

K. Pape a montré que des figures elliptiques se produisent à la surface du sulfate de zinc, à la température de 33° . La matière déshydratée est opaque, blanche et pulvérulente. J'ai obtenu des figures semblables dans le dessiccateur à la température ordinaire.

Selon Pape, les figures obtenues sur les différentes faces dérivent d'un même ellipsoïde de déshydratation. Il attribue aux axes de cet ellipsoïde les valeurs suivantes :

$$a : b : c = 1,132 : 1 : 1,4021.$$

Les trois axes a , b , c correspondent aux axes cristallographiques de même nom.

Les critiques à faire sur ces chiffres sont les mêmes que celles qui ont été faites à propos du sulfate de fer. Le contour des ellipses est ondulé au microscope, ce qui diminue la précision des mesures. Les chiffres donnés par Pape pour les ellipses observées sur une même face ont des variations hors de proportion avec la précision des moyennes. Mes observations aboutissent à des nombres voisins de ceux de Pape, mais il faut admettre une latitude d'erreur de $\frac{1}{16}$.

La matière déshydratée est la modification M. 4, comme pour le sulfate de fer. Il n'a pas été possible d'en faire une vérification directe comme on l'on faite pour le sulfate de

fer. En effet, on ne peut pas éviter la formation, sur le sulfate de zinc, de figures de deux types différents et dont l'une est due à la modification M. 6, tandis que sur le sulfate de fer cette modification ne se forme pas à 33°, mais seulement dans le dessiccateur à la température ordinaire. Néanmoins, les trois épreuves suivantes concordent :

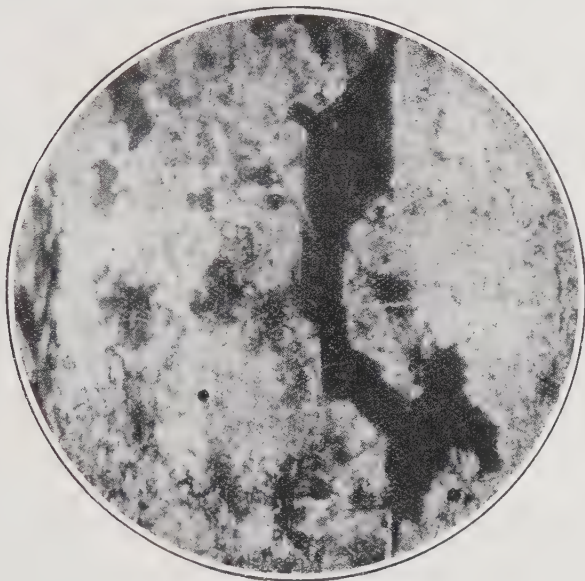
1° Les germes provenant des figures elliptiques du sulfate de fer, récemment formées, engendrent des figures elliptiques sur le sulfate de zinc et réciproquement.

2° Les cristaux de sulfate de zinc complètement effleuris à la température de 33° ont perdu 3^{mol} d'eau.

3° Enfin, un cristal de sulfate de zinc portant des figures elliptiques et plongé dans une solution sulfurique de sulfate de manganèse où se déposent des cristaux M. 4, se dissout dans les parties non attaquées, tandis que les parcelles composant les figures se développent en prenant les caractères des cristaux M. 4.

Figures polygonales dérivées du polyèdre primitif O.7. — Lorsqu'on n'ensemence pas les cristaux de sulfate de zinc, avec des germes M. 4, il est assez rare d'obtenir spontanément à l'air libre des figures elliptiques, et la déshydratation présente ordinairement des taches allongées suivant l'arête verticale, à peine visibles au début et s'effleurissant à la longue. Au microscope polarisant, ces taches se montrent craquelées, composées de paillettes cristallines très minces, très biréfringentes et diversement orientées. Les teintes de biréfringence diminuent tellement sur les bords qu'il est souvent difficile d'en apercevoir la limite. Cependant, lorsque les pellicules sont plus épaisses, on obtient des figures semblables à la photographie n° 8. On peut y voir que, le cristal primitif O.7 étant à l'extinction, entre nicols croisés, les

plages déshydratées sont composées de paillettes inégalement lumineuses d'orientations variées. On met encore mieux en évidence ces divergences d'orientations optiques en tournant



Photographie n° 8

Grossissement : 50 diamètres.

Sulfate de zinc.

Face m (110) du cristal 0.7. Le cristal primitif est à l'extinction entre nicols croisés. La partie sombre est la région intacte. La partie claire est formée de paillettes cristallines M.6 diversement orientées. Les lignes verticales de la photographie sont parallèles à l'arête verticale du cristal. Les obliques sont parallèles aux faces $b^{\frac{1}{2}}$ ($\bar{1}\bar{1}1$) et ($1\bar{1}1$).

légèrement la préparation à droite ou à gauche; car alors certaines paillettes s'éclairent tandis que d'autres s'assombrissent.

Les bords de la figure forment un polygone compliqué d'angles rentrants; les échelons n'en sont pas toujours parfaitement rectilignes, quoiqu'ils se rapprochent ordinairement de droites parallèles aux faces voisines. Ces droites dérivent d'un polyèdre de déshydratation ayant les combinaisons m (110), g^1 (010) et $b^{\frac{1}{2}}$ (111).

L'hydrate formé dans ces conditions est M. 6.

J'ai déterminé séparément d'abord le nombre de molécules d'eau éliminées par la formation des figures polygonales seules, à l'exclusion des figures elliptiques, puis le système cristallin.

Ayant pulvérisé et pesé quelques cristaux, de sulfate de zinc 0.7 j'ai déshydraté cette poudre sous la cloche sulfurique jusqu'à ce qu'elle ait perdu 5,5 molécules d'eau.

Puis je l'ai mise en vase clos en présence de cristaux 0.7, recouverts uniquement de figures du type polygonal. Au bout de quelques jours, l'équilibre s'étant établi, la poudre avait repris une partie de son poids et contenait 6^{mol} d'eau.

On sait qu'il existe deux modifications à 6^{mol} d'eau, dans la série magnésienne des sulfates. L'une est monoclinique, l'autre quadratique. Pour déterminer celle des deux modifications à laquelle appartiennent ces paillettes, elles ont été soumises à deux épreuves :

1° Dans une solution sulfurique de sulfate de zinc, laissant déposer M. 6, on place un cristal 0.7, portant des figures polygonales. Les parties intactes, appartenant à la modification 0.7, se dissolvent, tandis que les pellicules déshydratées s'accroissent, donnant naissance à des cristaux M. 6.

2° Dans une solution sulfurique de sulfate de nickel laissant déposer 0.6, le cristal 0.7 se dissout; les pellicules s'accroissent d'abord, grâce à la sursaturation locale produite par la dissolution de 0.7, mais finalement elles se dis-

solvent également. Ces figures polygonales ne sont donc pas formées de cristaux Q.6, mais de cristaux M. 6.

En exposant les cristaux O.7 pendant quelques heures à l'action de la vapeur de l'alcool absolu, il se produit à sa surface des figures pulvérulentes dont les côtés arrondis ou ondulés se rapprochent sensiblement d'un polygone convexe simple. Elles dérivent d'un polyèdre O.7 ayant les combinaisons m , g^1 , $l^{\frac{1}{2}}$, e^1 , et l'hydrate formé à 6^{mol} d'eau.

Figures polygonales dérivées du polyèdre secondaire M. 6. — Parmi les figures obtenues à l'air libre ou au dessiccateur, on trouve parfois des figures dont les bords sont rectilignes mais non orientés parallèlement aux faces du cristal O.7. Elles sont souvent plus développées en profondeur et mieux délimitées que les figures dérivées du polyèdre primitif O.7. Leur formation s'accompagne d'un phénomène de contraction. Si l'on décompose la figure en triangles ayant pour base chacun des cotés et pour sommet le centre, point de départ de la figure, chacun de ces triangles est rayé par des lignes à peu près équidistantes et parallèles à la base. On peut assister à leur formation en recouvrant la préparation d'une cloche déshydratante très plate. Une raie sombre apparaît brusquement à l'extérieur des raies précédentes, et elle est occupée d'abord par un liquide qui disparaît bientôt laissant un sillon creux, puis une nouvelle raie sombre apparaît.

Ce phénomène appelle diverses remarques sur la contraction qui accompagne la déshydratation, sur la phase liquide et sur l'orientation du cristal secondaire par rapport au cristal primitif.

La déshydratation se produit avec une contraction que nous pouvons évaluer. Les densités des deux sulfates de zinc

O.7 et M. 6 sont connues, ce qui permet de comparer leurs volumes moléculaires :

Modifications.	Poids spécifique.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.
O. 7	2,008	287,4	143,3
M. 6	2,056	269,4	131

La transformation O.7 $\rightarrow$ M. 6 est donc accompagnée d'une contraction d'environ $\frac{1}{10}$, d'où la formation des sillons creux, dont il a été fait mention plus haut.

Quant à la phase liquide, elle est probablement due à la fusion partielle du sulfate de zinc dans la molécule d'eau éliminée. Je fais mention de la phase liquide parce qu'elle semble être ignorée jusqu'ici et que cependant elle paraît avoir une grande généralité.

Elle n'est pas visible dans la formation des figures précédemment décrites lesquelles pourtant sont dues à la même transformation O.7 $\rightarrow$ M. 6. Cette différence peut être attribuée à leur plus faible épaisseur, qui facilite l'évaporation de l'eau. Mais si les circonstances ne se prêtent pas toujours à une observation directe de la phase liquide de transition, il y a lieu de penser néanmoins qu'elle se produit toujours, car elle donne lieu à un phénomène très simple que j'ai observé bien des fois et que je n'ai compris qu'après avoir constaté *de visu* la présence d'un liquide dans les sillons creux. Du sulfate de zinc O.7 pulvérisé est étendu sur une lame de verre. Les grains de cette poudre n'offrent alors aucune cohésion, mais quelques heures après la lame de verre peut-être retournée sans que les grains s'en détachent. Il s'est formé une croûte superficielle dont la cohésion est rendue sensible à l'aide d'une pointe d'aiguille qui en la brisant lui rend sa pulvérulence. Cette cohésion est survenue grâce au liquide qui s'est interposé entre les parcelles et les a cimentées en s'évaporant. Ce phénomène a été vérifié non

seulement sur le sulfate de zinc mais sur la plupart des sels hydratés qui sont étudiés dans ce travail.

Au point de vue qui nous occupe, l'orientation de la matière déshydratée a une plus grande importance. Tandis que les figures dérivées du polyèdre primitif sont formées de fragments diversement orientés, chaque figure dérivée du polyèdre secondaire est composée d'un seul individu cristallin. Ainsi malgré les stries qui semblent diviser la figure en bandes distinctes, l'orientation optique est la même d'un bord à l'autre.

Il arrive souvent que deux ou plusieurs cristaux secondaires juxtaposés se développent à côté l'un de l'autre, mais alors la figure totale est composée de deux ou plusieurs figures élémentaires que l'œil distingue facilement. Une figure élémentaire, formée d'un seul cristal secondaire, a une forme polygonale simple et convexe.

En mesurant les angles plans de ces polygones, j'ai remarqué qu'ils coïncidaient avec les angles plans des faces ordinaires du cristal M. 6. Ainsi, j'ai pu identifier la face m (110) qui, bordée par les faces m' ($\bar{1}\bar{1}0$) et p (001), donne un parallélogramme de 85° . On trouve aussi des losanges de 72° , qui correspondent à la face p limitée par les faces m et m' .

Il y a, dans ce cas, orientation partielle du cristal secondaire M. 6 sur le cristal primitif O. 7 : une face de l'un coïncide avec une face de l'autre, mais aucune rangée de l'un ne coïncide avec une rangée de l'autre.

A côté des figures régulières on observe sur le sulfate de zinc des figures d'apparence désordonnées, ce sont principalement les grandes figures. Elles sont dues à la juxtaposition de figures élémentaires dérivées du polyèdre M. 6, ou à la présence de figures dérivées du polyèdre M. 6 dans les figures dérivées du polyèdre O. 7, soit même à l'intervention de germes M. 4 qui donnent des fragments d'ellipses.

SULFATE DE NICKEL : O.7.

Ce sel se déshydrate facilement à l'air libre ou dans une atmosphère dont la tension de vapeur d'eau est réduite à 5^{mm}. Il perd alors une molécule d'eau sans se réduire en poussière; les cristaux prennent seulement un aspect mat d'un vert plus clair que le cristal O.7.

En effet, à la différence des sulfates de fer et de zinc, dont les cristaux se désagrègent en produisant directement le sous-hydrate M.4 pulvérulent, le sulfate de nickel O.7 ne donne, ni spontanément, ni par ensemencement, de figures elliptiques correspondant à la formation de M.4.

E. Blasius qui a étudié ce corps, n'a pas obtenu de figures régulières. Cependant, à l'air libre ou au dessiccateur, il s'en produit de deux sortes comme on va le voir.

Figures dérivées du polyèdre primitif O.7. — Elles sont analogues à celles qui sont produites sur le sulfate de zinc par la modification M.6. Les pellicules cristallines secondaires sont transparentes, diversement orientées, généralement plus épaisses, plus étendues et plus simples que celles du sulfate de zinc. (*Voir* la photographies n° 9).

Leur forme polygonale se complique d'angles rentrants mais les côtés dérivent d'un polyèdre de déshydratation dont les combinaisons principales sont (110), (010), (101) et (111).

Les cristaux déshydratés appartiennent tantôt à la modification Q.6, tantôt à la modification M.6. Quoique la modification Q.6 soit seule stable, j'ai vérifié la présence de M.6 en plongeant les cristaux recouverts des figures de déshydratation dans une solution sulfurique de sulfate de nickel où se déposait Q.6; certaines pellicules déshydratées se développaient en prenant les formes du cristal M.6.

Les figures sont semblables, quelle que soit la modification

du sous-hydrate; la principale différence consiste en ce que les cristaux Q.6 s'accroissent plus lentement et donnent de plus gros fragments cristallins.



Photographie n° 9.

Sulfate de nickel.

Figure de déshydratation produite sur la face *m*.

Le cristal 0,7 est à l'extinction. A droite : une arête verticale.

Lorsque les figures sont formées d'une pellicule assez épaisse, elles sont couvertes de stries parallèles entre elles et aux côtés voisins. Ce sont des stigmates de croissance. Elles apparaissent d'abord à l'extérieur de la figure comme une ligne sombre occupée par un liquide qui disparaît bientôt en laissant un sillon creux. Des stries semblables nous l'avons dit, apparaissent aussi sur le sulfate de zinc, mais seulement dans les figures dérivées du polyèdre secondaire M. 6, tandis qu'elles apparaissent sur le sulfate de nickel, même dans les figures dérivées du polyèdre primitif O.7, et surtout par la formation de l'hydrate Q. 6.

Les sillons creux dont on vient de parler sont dus à la contraction. En effet le tableau suivant met en évidence les relations entre le volume initial et le volume final dans ces transformations.

Modification.	Poids		Volume moléculaire.
	spécifique.	moléculaire.	
O.7.....	1,95	281	143
M.6.....	2,04	263	129
Q.6.....	2,07	263	127

La transformation O.7 $\rightarrow$ M.6 s'accompagne donc d'une contraction à peu près égale au dixième du volume primitif :

$$\left(\frac{V_1 - V_2}{V_1} = \frac{143 - 129}{143} = \frac{14}{143} \right); \text{ et la transformation O.7 } \rightarrow \text{Q.6,}$$

d'une contraction un peu plus grande.

Figures dérivées des polyèdres secondaires M.6 et Q.6. —

Certaines figures simples, qui naissent isolément ou sur les bords de figures dérivées du polyèdre primitif ne dérivent pas elles-mêmes du polyèdre O.7. Plusieurs sont semblables entre elles, quelle que soit la face du cristal O.7 sur laquelle elles se produisent. Leurs côtés n'ont que des relations compliquées avec les rangées principales du cristal O.7.

On peut voir néanmoins qu'elles dérivent du polyèdre M.6, ou du polyèdre Q.6. Certaines d'entre elles, en effet, prennent le forme d'un losange de 72° qui correspond à la face *p* (001) du cristal M.6; d'autres ont la forme d'un parallélogramme de 84°, correspondant à la face *m* (110) du même polyèdre. Et tandis que ces figures sont toutes biréfringentes, on en voit d'autres, carrées ou rectangulaires, qui s'éteignent toujours en même temps que le cristal primitif O.7. Ces dernières ont les caractères cristallographiques et optiques (monoréfringence) de la face *p* (001) du cristal Q.6. Elles semblent parfois être orientées sur le cristal O.7, de manière

à ce que l'arête de la face carrée soit parallèle à l'axe vertical du cristal O.7. Mais ces mesures d'angles plans ne peuvent jamais prétendre à une grande rigueur, et laissent subsister un doute.

L'orientation reste généralement imparfaite dans les figures de ce genre : on ne constate, le plus souvent, que le parallélisme des deux faces, celle du cristal primitif et celle du cristal secondaire sans qu'aucune rangée de l'un coïncide avec une rangée de l'autre. On sait que les orientations parallèles des faces, sans coïncidence des éléments cristallins, sont fréquentes en cristallogénie.

Les figures dérivées des polyèdres secondaires M.6 et Q.6 sont couvertes de stries parallèles de croissance ; néanmoins, chaque bande comprise entre deux stries ne forme pas un individu cristallin séparé, toutes les bandes ont la même orientation optique d'un bord à l'autre, c'est-à-dire qu'elles sont formées d'un seul individu cristallin. Ce phénomène est tout à fait semblable à celui que j'ai décrit à propos du sulfate de zinc.

SULFATE DE NICKEL : Q.6.

Ces cristaux se déposent soit à la température ordinaire dans une solution de sulfate de nickel additionnée d'acide sulfurique, soit à une température comprise entre 30° et 40° par évaporation de la solution de sulfate de nickel pur.

Figures dérivées du polyèdre primitif Q.6. — On peut obtenir ces figures de deux manières, soit en chauffant les cristaux entre 80° et 100°, soit en laissant séjourner les cristaux plusieurs jours dans le dessiccateur à la température ordinaire.

Par la chaleur, on obtient sur la face p (001) des figures dont les unes sont rectangulaires ou octogonales ayant leurs côtés

principaux parallèles aux faces de la pyramide de $b^{\frac{1}{2}}$ (111) ou aux faces a^1 , et dont les autres sont arborescentes. Celles-ci ont souvent la forme d'une croix de Malte dont les branches sont parallèles aux faces a^1 .

Les figures produites à la température ordinaire sont moins nettes sur la face p , elles sont plus ou moins arrondies et fendillées; mais les faces de la pyramide de $b^{\frac{1}{2}}$ portent des figures plus régulières en forme de trapèzes dont les côtés sont parallèles à la face p et aux faces voisines $b^{\frac{1}{2}}$. Une face provoquée sur le cristal primitif par une cassure à peu près parallèle au protoprisme porte des losanges dont les côtés sont parallèles aux faces de la pyramide $b^{\frac{1}{2}}$.

Figures dérivées du polyèdre secondaire. — Au dessiccateur il se produit aussi des figures polygonales simples, convexes, dont l'orientation est quelconque par rapport aux éléments de symétrie du cristal Q.6. Ces figures se classent en un petit nombre de polygones semblables entre eux. Une des figures qu'on rencontre le plus fréquemment est un parallélogramme de 95° . Ces figures dérivent d'un polyèdre secondaire inconnu.

SULFATE DE MAGNÉSIUM : O.7.

Les cristaux de sulfate de magnésium se déshydratent facilement à la température ordinaire, dans une atmosphère où la tension de vapeur d'eau est inférieure à 4^{mm} .

Figures elliptiques. — Ces figures se produisent spontanément au dessiccateur à la température ordinaire, aussi on peut les provoquer par des germes de M.4 provenant des figures elliptique des sulfates de fer ou de zinc, isopolymorphes du sulfate de magnésium.

Réciproquement, des germes tirés de ces figures et semés sur les cristaux des sulfates de fer ou de zinc y reproduisent des figures elliptiques. Mais il est presque impossible de les obtenir seules, car la surface du cristal est rapidement envahie par la modification M.6. Ces figures sont à peu près circulaires sur toutes les faces. L'ellipsoïde d'efflorescence se réduit à une sphère.

Figures polygonales dérivées du polyèdre primitif O.7. — Blasius a obtenu des figures d'efflorescence sur le sulfate de magnésium, en mettant les cristaux dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique, pendant 2 ou 4 heures, à la température de 16 à 19°.

Sur la face g^1 (010), obtenue naturellement ou par clivage, il a trouvé des figures dont deux côtés sont parallèles aux arêtes du prisme; les deux autres étaient mal définis. Sur les faces du prisme, malgré le contour indécis des figures, il observa, outre deux côtés parallèles aux arêtes verticales, des côtés qui allaient tous en montant de gauche à droite sur les quatre faces m ou tous en montant de droite à gauche sur d'autres cristaux, manifestant ainsi l'hémiédrie propre au sulfate de magnésium: O.7. Sur les faces $b^{\frac{1}{2}}$ (111), les figures n'étaient pas nettes non plus, mais avaient une forme triangulaire dont les côtés se rapprochaient du parallélisme avec les faces g^1 et m , l'angle voisin de 90°, que forment les deux côtés parallèles aux faces m' , étant dirigé vers la face g^1 voisine.

Par une dessiccation aussi énergique, je n'ai obtenu que de grosses figures d'efflorescence aux contours très indécis, troublées apparemment par la présence de germes M.4 dont le caractère propre est de donner des figures elliptiques.

En ralentissant la déshydratation par une dilution de l'acide sulfurique du dessiccateur, les figures qui se forment ressem-

blent à celles qu'on obtient sur le sulfate zinc par la formation de l'hydrate M.6 : le cristal se couvre de pellicules cristallines plus minces et plus étroites encore que celles du sulfate de zinc, en sorte que les limites sont plus difficiles à distinguer. Les figures sont dérivées quelquefois du polyèdre O.7, et, comme celles du sulfate de zinc, elles ont un contour polygonal brisé par de nombreux échelons. Ces figures ressemblent à celles de Blasius, mais elles sont moins simples.

D'autres figures polygonales *dérivent du polyèdre secondaire* M.6, et sont striées parallèlement aux côtés de la figure, par un phénomène dont on a cité plusieurs exemples sur les sulfates isopolymorphes du sulfate de magnésium

CHROMATE DE MAGNÉSIUM : O.7.

Figures polygonales dérivées du polyèdre primitif O.7. — Ce sel est isopolymorphe des sulfates de la série magnésienne. Il se déshydrate dès que les cristaux sortant de leur solution mère sont essuyés. On peut provoquer la formation des figures en touchant les parties encore intactes de la surface avec un cristal de sulfate de cuivre T.5. Les figures s'accroissent sous les yeux par des lignes parallèles aux côtés des faces. Elles sont couvertes de stries de croissance. Wyruboff ⁽¹⁾ avait déjà observé que le chromate de magnésium O.7 se transforme au-dessus de 30° en la modification T.5 sans s'effleurir.

La variation du volume moléculaire résultant de la transformation est donnée par le Tableau suivant :

Modifications.	Poids spécifique.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.
O.7	1,695	266	157
T.5	1,951	230	118

(¹) WYRUBOFF, *Bull. Soc. Min.*, t. II, 1889.

La contraction est $\frac{V_1 - V_2}{V_1} = \frac{157-118}{157} = \frac{39}{157}$. Elle équivaut à peu près au quart du volume primitif.

Sulfates mixtes de la série magnésienne.

En mélangeant deux à deux les solutions des sulfates purs, les cristaux qui se déposent prennent l'une des trois formes T.5, M.7 et O.7.

Modification T.5. — Le sulfate mixte de cuivre et de manganèse ainsi que le sulfate mixte de cuivre et de zinc prennent la forme T.5 lorsque le cuivre domine. Mis dans le dessiccateur, ils donnent des figures à quatre secteurs analogues aux figures décrites à propos des sulfates de cuivre et de manganèse purs.

Cependant les figures sont souvent moins complètes et, au lieu d'avoir deux diagonales, elles se réduisent souvent à un fuseau dont la ligne médiane, plus profondément gravée, correspond à la diagonale principale.

Modification M.7. — Le sulfate mixte de cuivre et de cobalt M.7, donne au dessiccateur des figures efflorescentes qui, sur la face p(001) ont la forme de triangles ou de trapèzes isoscèles. Les bases de ces figures sont parallèles à l'axe de symétrie du cristal M.7, et la pointe des triangles ou la petite base des trapèzes est tournée vers le sommet a , où se forme quelquefois la face a^1 ($10\bar{1}$).

Les deux côtés symétriques forment un angle variable généralement supérieur et au moins égal à l'angle des faces m . Beaucoup de ces figures sont allongées parallèlement à l'axe de symétrie. Sur les faces du prisme, les figures se réduisent à des bandes étroites parallèles à l'arête que formerait la face a^1 avec la face considérée.

Le sulfate mixte de cuivre et de nickel M.7 donne aussi sur toutes les faces des bandes étroites parallèles à la face a^1 qui ordinairement ne se développe pas sur le cristal primitif.

Ces figures ressemblent à celles qui ont été décrites à propos des sulfates de fer et de cobalt M.7.

Modification O.7. — Le sulfate mixte de cuivre et de nickel ainsi que le sulfate mixte de cobalt et de nickel O.7 en se déshydratant, se recouvrent de pellicules cristallines comme le sulfate de nickel pur. La forme des figures se rapproche des formes polygonales observées sur ce dernier sel, mais elles sont moins nettes.

En somme, les cristaux mixtes donnent des figures de mêmes types que les cristaux purs, mais moins régulières. Il est possible que leur déshydratation conduise à un mélange de plusieurs sortes de cristaux mixtes de composition centésimale et peut être aussi de modifications cristallines différentes. Les figures, dans ce cas, ne peuvent donner que des formes intermédiaires plus ou moins rapprochées des types purs.

ALUNS : C.24.

On sait que les corps de cette série cristallisent dans le système cubique. Ils ont été étudiés par Pape, particulièrement l'alun de chrome : par échauffement à des températures qui variaient, suivant l'espèce, entre 29 et 78°, il obtint des figures efflorescentes circulaires sur toutes les faces. L'ellipsoïde de déshydratation se réduisait à une sphère.

J'ai observé sur l'alun proprement dit, sur l'alun de fer et l'alun de chrome, des figures qui se rapprochent de la forme circulaire.

Mais en réalité ces figures sont plus complexes. M. Gaubert, qui les a examinées avec un fort grossissement, a trouvé

qu'elles dérivait plutôt d'un hexagone que d'un cercle, mais les côtés sont sinueux et les angles émoussés.

Blasius, en chauffant les cristaux de l'alun de chrome dans l'alcool, obtint des figures polygonales dérivées de l'octaèdre a^1 . En effet, d'après sa description, les figures étaient carrées sur les faces du cube, et alors les côtés étaient parallèles aux faces de l'octaèdre. Sur les faces a^1 elles-mêmes, c'étaient des triangles ou des hexagones dont les côtés étaient parallèles aux faces a^1 voisines. Il obtint même des figures sur le rhombo-dodécaèdre. Elles avaient la forme de losanges ou d'hexagones. Les losanges formaient un angle, variable de 71° à 75° , un peu plus grand que ne l'exige le parallélisme parfait avec les deux troncatures octaédriques non adjacentes à l'arête b où se forme la face b^1 considérée. Les angles aigus de ces losanges étaient quelquefois tronqués parallèlement aux faces a^1 contigües.

La surface interne des figures avait la forme d'une pyramide en creux très surbaissée. C'est pourquoi Blasius assimile les figures de déshydratation aux figures de corrosion produites par un dissolvant. Il faut noter cependant que l'action dissolvante de l'alcool est à peu près nulle.

J'ai obtenu des figures analogues, à la température ordinaire dans l'alcool absolu. Les hexagones qui se produisent sur les faces de l'octaèdre n'ont pas leurs côtés égaux : trois d'entre eux sont plus grands, et les trois autres, opposés aux premiers, sont plus petits, comme les côtés des faces octaédriques elles-mêmes; mais la disposition est inverse : les grands côtés des figures sont plus près des petits côtés des faces c'est-à-dire des arêtes dont les dièdres sont aigus.

L'alun de chrome déshydraté à la température ordinaire dans le dessiccateur perd d'abord 12^{mol} d'eau ainsi que je l'ai vérifié par des pesées. C'est probablement la même réaction qui accompagne la formation des figures.

Les autres aluns se déshydratent plus difficilement et donnent des figures plus voisines d'un cercle.

Les figures polygonales et les figures courbes sont ici des limites dont les figures réelles se rapprochent plus ou moins, selon les conditions de la déshydratation. Pour l'alun de chrome, qui donne des variations plus grandes entre ces limites, on voit que les figures produites dans l'air sont plus courbes, et celles qui sont produites dans l'alcool sont polygonales.

Alun mixte de chrome et de fer. — Les cristaux mis au dessiccateur pendant 18 heures ont donné, comme l'alun de chrome, des figures qui se rapprochent d'un cercle ou d'un hexagone arrondi. La masse déshydratée se fendille dans des directions radiales sur un certain nombre de figures, et alors celles-ci se développent très irrégulièrement. Ce nouvel exemple confirme le rôle attribué plus haut à la diffusion sur la forme des figures. Comme on l'a déjà dit à propos du sulfate de manganèse, les fissures détruisent l'homogénéité de la masse déshydratée, l'eau dégagée par la déshydratation s'élimine plus vite par chaque fissure, ce qui provoque un accroissement dans sa direction.

Parmi ces figures qui sont plus grosses se trouvent de très petites figures ayant la forme de triangles isoscèles obtus, dont les côtés symétriques sont respectivement parallèles à deux côtés de la face hexagonale et font entre eux un angle de 120° . Un certain nombre de figures présentent deux de ces triangles accolés par l'un de leurs côtés égaux.

HYPOSULFITE DE SODIUM : M.S.

K. Pape a étudié les figures d'efflorescence qui naissent à 33° sur les cristaux d'hyposulfite de sodium : il a trouvé des ellipses, mais il ne donne pas d'évaluations relatives à l'éllipsoïde d'efflorescence,

Des figures curvilignes, à peu près elliptiques, se produisent dès la température de 25° , et aussi à la température ordinaire sous la tension de vapeur de $2^{\text{mm}}, 6$.

Elles sont souvent déformées et aplaties parallèlement aux côtés des faces. Les mesures ne se prêtent pas à une précision supérieure à $\frac{1}{10}$.

Dans toutes les faces de la zone verticale, les grands axes des ellipses sont parallèles à l'arête verticale, et le rapport des axes est environ $1 : 1,2$. Sur les faces terminales, les ellipses ont une excentricité très faible, et le grand axe est parallèle au plan de symétrie sur la face p . L'ellipsoïde a pour axe : a normal à h^1 , b normal à g^1 , c parallèle à l'arête verticale avec $a : b : c = 1 : 1 : 1,2$.

Dans les conditions où se produisent les figures, à la température ordinaire, c'est-à-dire à $2^{\text{mm}}, 6$ de tension de vapeur d'eau, la déshydratation donne un produit qui a $\frac{2}{3}$ de molécule d'eau.

Lorsqu'on expose les cristaux à l'action de la vapeur de l'alcool absolu, sous cloche, les figures sont encore pulvérulentes et les bords ne sont pas absolument rectilignes, mais ils se rapprochent beaucoup de polygones dont les côtés sont parallèles aux côtés des faces voisines. Sur la face g^1 elles sont généralement nettes. Elles affectent la forme de parallélogrammes dont deux côtés sont parallèles à l'arête verticale et les deux autres parallèles à la face p . Les angles aigus de ces parallélogrammes sont souvent tronqués par des côtés parallèles à la face $(11\bar{1})$.

DITHIONATE DE SODIUM : O.2.

Pape a obtenu des figures elliptiques sur les cristaux de ce sel, en les chauffant à 55° . Il ne donne pas de mesures.

On peut obtenir ces figures à des températures inférieures

à 55° ou même à la température ordinaire dans le dessiccateur en deux ou trois jours.

Sur les faces de la zone verticale, les grands axes des ellipses sont parallèles à l'arête verticale, et le rapport des axes est à peu près égal à 1 : 1,3. Sur les faces terminales, leur excentricité est trop faible pour se prêter à des mesures. Le plus grand axe est parallèle à la face g^1 . En somme l'ellipsoïde d'efflorescence est voisin d'un ellipsoïde de révolution autour de l'arête verticale, $a : b : c = 1 : 1 : 1,3$.

Par une pesée faite sur des cristaux complètement effleuris, j'ai constaté que la matière déshydratée est anhydre.

DITHIONATES DE STRONTIUM, DE CALCIUM ET DE PLOMB.

Ces cristaux se présentent sous la forme de tables hexagonales produites par l'association de plusieurs cristaux orthorhombiques ou monocliniques (¹).

K. Pape, en les plaçant dans une étuve, à 53° pour le sel de plomb, à 78° pour les deux autres, obtint des figures pulvérulentes auxquelles il attribua, sans effectuer aucune mesure, la forme circulaire. Cette conclusion semblait confirmer sa théorie d'après laquelle les cristaux hexagonaux devaient se comporter vis-à-vis de la déshydratation comme des cristaux cubiques.

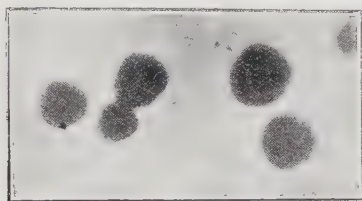
L. Sohncke reprit ces expériences, mesura les diamètres, et aboutit à cette conclusion que, sur les faces latérales, les figures ne sont pas des cercles. Elles sont allongées suivant l'axe principal pour le sel de plomb, et au contraire allongées perpendiculairement à cette direction pour les deux autres. Le rapport des axes peut varier des deux dixièmes de sa valeur. Sohncke admet que les figures s'accordent à peu près avec

(¹) WYROUBOFF, *Bull. Soc. min.*, t. 8.

un ellipsoïde de rotation allongé suivant l'axe principal pour le sel plomb, le rapport des axes étant $1 : 1,1$, et avec un ellipsoïde aplati pour les sels de calcium et de strontium, le rapport des axes étant $1 : 1,2$.

En cherchant à reproduire ces figures, j'ai observé aussi sur les faces hexagonales des figures assez voisines de cercles, et, sur les faces latérales, des ellipses, ou des bandes parallèles à la face principale, terminées par des courbes peu nettes.

Le dithionate de strontium donne les figures les plus grandes et les meilleures. En regardant plus attentivement le contour des figures presque circulaires, on voit qu'elles sont aplaties sur trois côtés et qu'elles ont plutôt une forme intermédiaire entre un cercle et un triangle aux côtés très arrondis et aux angles très émoussés, comme le montre la photographie n° 10. Si l'on imprègne les figures pulvérulentes d'un



Photographie n° 10.

Dithionate de strontium face hexagonale *p*.

Figures efflorescentes en forme de triangles arrondis.

liquide inactif comme l'huile de vaseline, elles deviennent plus transparentes et montrent une structure complexe. On y distingue trois secteurs principaux, et chacun d'eux est rayé par trois ou quatre branches sombres rayonnant du centre vers les régions les plus saillantes du contour. Celui-ci apparaît plus nettement polygonal et les rayons sombres

aboutissent à chaque sommet. Le polygone complet à 12 côtés répartis selon la symétrie ternaire, mais certains d'entre eux ne se développent pas toujours. (*Voir le schéma n° 1*). En somme, le solide déshydraté ressemble à une pyramide rhomboédrique surbaissée et se classe dans le type polyédrique.

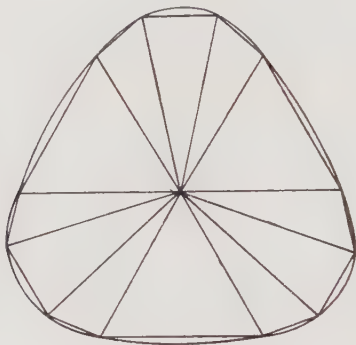


Schéma n° 1.
Dithionate de strontium. Schéma d'une figure d'efflorescence
sur la face hexagonale *p*.

Le cristal primitif est formé de plusieurs individus dont les macles se voient sur la face principale. Les figures qui se forment de chaque côté de ces lignes de macles sont disposées symétriquement. Ces figures ne se produisent pas seulement à l'étuve, mais aussi à la température ordinaire dans le dessiccateur.

Dans l'alcool bouillant, il se forme des figures pulvérulentes qui ont l'aspect de triangles ou d'hexagones bien formés; mais ce phénomène est accompagné d'une dissolution partielle.

FERROCYANURE DE POTASSIUM : M.3.

Les cristaux de ce sel ont la forme de tables épaisses, carrées ou octogonales, possédant en apparence la symétrie

quadratique, mais composées en réalité d'un grand nombre d'individus monocliniques maclés de deux façons, soit par rotation de 90° autour de l'axe binaire (quasi-quaternaire du réseau), soit par hémitropie parallèle à un axe pseudo-binaire situé dans le plan de symétrie.

K. Pape produisit des figures de déshydratation en chauffant ces cristaux et les interpréta comme étant des cercles sur les faces rectangulaires et des ellipses sur les autres faces.

En réalité, ces figures ne dérivent nullement d'un ellipsoïde d'efflorescence. Leur structure est complexe et non homogène comme le suppose la théorie de l'ellipsoïde. Leur forme n'est pas une ellipse sur les faces latérales de la pyramide pseudo-quadratique, mais une figure limitée dans sa plus grande longueur par deux lignes parallèles à la face rectangulaire et terminée à ses extrémités par des lignes souvent arrondies et peu nettes, mais quelquefois rectilignes et de deux sortes. Certaines de ces lignes terminales sont parallèles au plan de symétrie principal quadratique, et alors la figure est un rectangle ; certaines autres sont parallèles aux autres faces de la pyramide pseudo-quadratique, et alors la figure est un hexagone.

Sur la table carrée, les limites des figures sont très variables et se rapprochent tantôt d'un carré à 45° des côtés de la face, tantôt d'une croix grecque à branches très courtes, tantôt d'un octogone. Les bords sont ordinairement dentelés en certains points et ondulés sur d'autres.

Ces figures se produisent aussi à la température ordinaire à l'air libre, ou plus rapidement dans le dessiccateur.

Lorsque la tension de vapeur d'eau est réduite à 3^{mm} de mercure, des figures superficielles apparaissent en quelques heures, et des figures profonde en deux ou trois jours.

Les figures profondes naissent en des points isolés dans la masse même du cristal, à plusieurs millimètres de la sur-

face. On peut observer en effet que le cristal est très perméable à la vapeur d'eau : en couvrant les faces latérales d'une épaisse couche de baume de Canada, on constate que l'évaporation se produit principalement par ces faces, latérales car la formation des figures profondes est très ralentie, mais que néanmoins l'évaporation est encore sensible à travers la face carrée.

La matière qui compose ces figures est anhydre. En effet, le ferrocyanure M. 3 réduit en poudre et laissé plusieurs jours au dessiccateur, perd toute son eau ; de plus, cette poudre anhydre, mise dans un vase clos de très petite dimension avec des cristaux M. 3 présentant déjà des figures de déshydratation, n'augmente pas de poids, même au bout de 8 jours, et les figures du cristal M. 3 ne s'accroissent pas dans ces conditions. Les figures ne sont donc pas formées d'un hydrate intermédiaire.

Figures filiformes des cristaux simples. — Les figures superficielles paraissent au premier abord très différentes des figures internes et sont plus simples. Mais les plus simples de toutes se forment à la surface de très petits cristaux obtenus dans une solution de chromate neutre de potassium, selon la méthode indiquée par Wyruboff ⁽¹⁾ pour obtenir des cris-



Schéma n° II.

taux non mîclés. La surface carrée des cristaux élémentaires se couvre de raies parallèles entre elles, dans une direction

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. xvi.

qui fait ordinairement 45° avec les côtés. Lorsqu'ils sont complètement transformés, ils se réduisent facilement en fibres parallèles à cette direction. Imprégnés d'huile de vaseline, ils deviennent translucides, se montrent biréfringents, s'éteignent et sont positifs suivant l'allongement des fibres. De plus ils sont devenus anhydres.

L'orientation optique de la matière déshydratée peut être attribuée soit à un groupement des éléments cristallins primitifs et secondaires, soit aux tensions qui résultent de la transformation.

La direction des fibres déshydratées présente des anomalies. Plusieurs cristaux ont leurs fibres orientées à 40° de l'un des côtés de la face carrée, au lieu de 45° .

Sur des cristaux un peu plus gros, en des régions différentes de la même face, les fibres déshydratées sont quelquefois à 90° les unes des autres. Par exemple, un cristal complètement déshydraté est divisé en deux par une diagonale à la face carrée: sur l'une des moitiés du cristal les fibres sont parallèles à cette diagonale, et sur l'autre moitié, elles lui sont perpendiculaires (Voir le schéma n° II). Ces régions différentes correspondent à des individus cristallins du sel primitif associés à 90° l'un de l'autre.

Figures superficielles à quatre secteurs. — Sur les faces carrées de clivage des gros cristaux, les premiers points attaqués par la déshydratation donnent ordinairement des figures à peine visibles et divisées en quatre secteurs.

Les bords des figures sont variables, courbes et présentent souvent des angles saillants à la limite commune de deux secteurs. Mais les diamètres sont rectilignes, et croisés à angles droits. Chaque secteur est occupé par des stries parallèles à l'un des diamètres et perpendiculaires à l'autre, dans le cas le plus simple. Alors la figure n'est pas symétrique par rapport à une droite de la figure, mais seulement par rapport

à son centre, en sorte qu'une droite normale à la face carrée et passant par le centre de la figure n'est qu'un axe de répétition tournante, comme dans le schéma n° III, *a*.

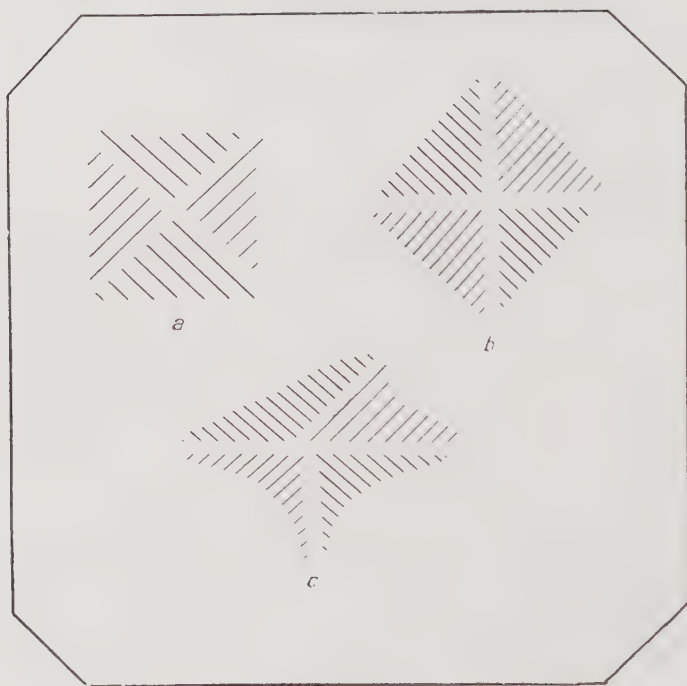


Schéma n° III.

Schéma des figures superficielles du ferrocyanure de potassium.

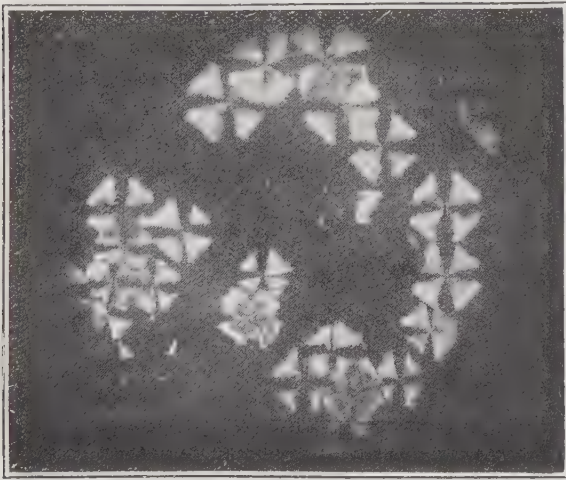
- a*, Figure à quatre secteurs. Répétition tournante autour d'un axe A^4 dirigé.
- b*, Figure à quatre secteurs symétriques
- c*, Combinaison des deux précédentes.

Dans d'autres cas, la figure est symétrique par rapport à deux droites rectangulaires. Les fibres conservent les deux mêmes orientations que dans les figures précédentes et les quatre secteurs sont séparés par deux bandes neutres croisées

à 90° l'une de l'autre et à 45° des fibres, comme dans le schéma n° III, *b*. Souvent ces deux types de figures se retrouvent partiellement dans une même figure, comme dans le schéma n° III, *c*.

Figures internes en rosaces. — Dans l'intérieur du cristal, les figures de déshydratation isolées affectent la forme de masses lenticulaires aplaties suivant la face de clivage. Elles atteignent quelques centièmes de millimètres d'épaisseur et un millimètre de diamètre.

Elles sont opaques, mais on parvient à les rendre translu-



Photographie n° 11 Grossissement : 10 diamètres.
Ferrocyane de potassium.

Figures de déshydratation internes vues par la face de clivage du cristal primitif, entre nicols croisés.

Les figures où l'huile n'a pas pénétré sont restées obscures.

cides en faisant pénétrer de l'huile de vaseline par les clivages. Alors, si on les regarde par la face carrée, elles appa-

raissent comme des rosaces formées d'un nombre variable de secteurs qui ne s'éteignent pas en même temps lorsqu'on les examine entre nicols croisés (*Voir* la photographie n° 11).

La forme la plus souvent rencontrée est composée, comme le montre la photographie n° 12, de 8 secteurs, soit : quatre secteurs plus larges qu'on peut désigner par la lettre A, séparés par une croix noire dont chacune des quatre branches peut être désignée par B. Les secteurs A s'éteignent selon leur bissectrices ; les secteurs B ne sont pas dépourvus de biréfringence, mais ils ne s'éteignent jamais parfaitement et ne deviennent pas non plus très lumineux. Ils ont une ouverture d'environ 20° . Il n'est pas rare que le phénomène soit plus compliqué, et la figure complète possède 16 secteurs. Alors, à la disposition précédentes'ajoutent, dans chaque quadrant deux secteurs symétriques C et C', qui viennent s'intercaler entre les secteurs A et B. Ces nouveaux secteurs ont une ouverture de 18° à 20° , et leurs extinctions symétriques font un angle de 10° à 15° à droite et à gauche de l'extinction des secteurs principaux A.

Les figures sont le plus souvent incomplètes, le nombre des secteurs varie d'une figure à l'autre et quelquefois, dans la même figure, d'un quadrant à l'autre.

Parmi ces formes variées se rencontre quelquefois la disposition tournante. Elle a lieu lorsque l'un des secteurs C ou C' est absent, auquel cas on trouve successivement, en tournant dans le même sens, les secteurs A, B et C dans le même ordre : la figure n'a pas de plan de symétrie, mais un axe quaternaire de répétition tournante.

Assimilation des diverses figures du ferrocyanure de potassium. — Toutes ces figures superficielles ou internes sont des combinaisons de figures élémentaires, filiformes, des cristaux simples.

D'abord les figures superficielles à quatre secteurs sem-

blent bien se former en des points de macle où quatre individus cristallins primitifs se rencontrent, donnant chacun des fibres déshydratées à 45° des côtés.

Il est à noter que les anomalies dans la direction des fibres, constatées sur certains cristaux élémentaires, se retrouvent



Photographie n° 12.

Grossissement : 30 diamètres.

Ferrocyanure de potassium.

Figure de déshydratation interne, imprégnée d'huile de vaseline,
vue par lumière transmise entre nicols croisés.

dans les figures superficielles des gros cristaux. On rencontre, en effet, de ces figures dont les quatre secteurs font un angle de 18° à 20° avec la direction ordinaire.

Pour les figures internes, il est à croire qu'elles naissent aussi en des points de macles, où des fibres de déshydratation peuvent se produire dans les différentes directions correspondantes à chaque secteur, soit qu'elles naissent sur les quatre cristaux groupés dans un même plan, soit qu'elles transparaissent les unes à travers les autres dans des plans superposés. Alors, la croix sombre des secteurs B correspondrait aux

plages où les fibres des couches inférieures ne seraient pas parallèles aux fibres des couches supérieures, autrement dit, dans les secteurs B la lumière traverserait toujours des fibres croisés, ce qui expliquerait à la fois leur grande opacité et l'absence d'extinction; les secteurs A correspondraient aux fibres orientées à 45° des côtés, et les secteurs C à des fibres inclinées par rapport à cette direction principale.

FERROCYANURE DE POTASSIUM ET DE SODIUM : M.3.

Ce sel ($\text{Fe Cy}^6 \text{K}^3 \text{Na}, 3\text{H}_2\text{O}$.) isomorphe du précédent, cristallise moins bien que lui. Les figures superficielles sont semblables à celles du ferrocyanure de potassium, les figures internes sont plus petites et moins nettes.

FERROCYANURE DE SODIUM : M.12.

Le ferrocyanure de sodium cristallise en beaux cristaux limpides. Il se déshydrate facilement à la température ordinaire dès que la tension de vapeur d'eau est inférieure à 3,3 millimètres; mais le cristal primitif se brise dans le voisinage de la moindre tache de déshydratation, en sorte qu'il m'a été impossible de reconnaître la forme des figures. Je le cite ici comme un exemple des corps inaptes à donner des figures de déshydratation, malgré la beauté de leurs cristaux.

FORMIATE DE CUIVRE : M.4.

Les cristaux de ce sel se déshydratent facilement à l'air libre en donnant une matière pulvérulente d'un vert plus pâle que le cristal primitif. Au début de ce phénomène, on voit sur les faces p (001) des lignes d'efflorescence parallèles au plan de symétrie, accompagnées latéralement d'autres lignes plus courtes, en barbes de flèche se rapprochant des deux directions parallèles aux faces m et m' . Sur les autres faces, on trouve uniformément des lignes parallèles à la base p , qui est une face de clivage facile.

Les figures obtenues par un échauffement rapide ont sur la base la forme d'un V orienté conformément à la symétrie du cristal, la pointe tournée vers le sommet o , mais l'angle du V est inférieur ou au plus égal à l'angle des faces mm' . La masse déshydratée remplit l'espace compris entre les deux branches et se termine par un troisième côté plus ou moins arrondi. Quelques-unes de ces figures ont la forme d'un losange dont les côtés sont parallèles aux faces m .

Des cristaux conservés depuis longtemps dans un flacon, et déshydratés très lentement, offrent des figures plus parfaites : les bases p portent des losanges parallèles aux faces m .

Celles-ci, de même que les faces $b^{\frac{1}{2}}$ ($\bar{1}11$) portent des parallélogrammes dont les côtés sont parallèles à la base p et aux faces voisines.

Ces figures dérivent donc d'un polyèdre de déshydration qui a les combinaisons p et m du cristal primitif.

Les cristaux complètement transformés se délitent suivant la face p qui est une face de clivage facile du cristal primitif, et les lamelles ainsi obtenues ont un éclat nacré. Lorsqu'on examine par la face m les cristaux très petits complètement transformés, on constate qu'ils s'éteignent parallèlement à la trace du clivage p .

OXALATE D'AMMONIUM : 0.1.

Figures polygonales dérivées du polyèdre primitif : 0.1.

— Chauffés dans une étuve vers 60° pendant une heure, ces cristaux se recouvrent de figures efflorescentes qui ont la forme de polygones semblables aux faces. Les côtés ne sont pas parfaitement rectilignes.

On obtient des figures plus nettes, formées de paillettes limpides en chauffant les cristaux à la même température de 60° dans l'alcool ou dans la glycérine.

Sur toutes les faces on obtient généralement des polygones centrés dérivés d'un polyèdre O.1 ayant les faces $m(110)$, $g^1(010)$ et $b^{\frac{1}{2}}(111)$. On observe quelquefois aussi des figures non centrées telles que des pentagones sur les faces m , correspondant à la forme que prend cette face dans l'hémiédrie holoaxe hémisymétrique.

Figures polygonales dérivées d'un polyèdre secondaire. — Tandis que les figures précédentes sont peu biréfringentes, il s'en forme quelquefois d'autres très biréfringentes, particulièrement dans la glycérine. Les bords sont composés d'échelons rectangulaires dont l'orientation n'est pas simple par rapport aux axes du cristal O.1. Ces polygones dérivent d'un polyèdre secondaire inconnu.

OXALATE DE POTASSIUM : M.1.

Figures dérivées du polyèdre primitif M.1. — Les cristaux de ce sel, chauffés dans l'air à 110° , se recouvrent de taches

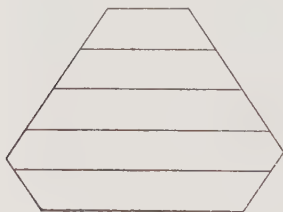


Schéma n° IV.

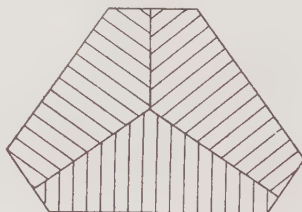


Schéma n° V.

Schémas montrant la régularité avec laquelle se brisent quelquefois les pellicules déshydratées sur la face p de l'oxalate de potassium.

pulvérulentes aux contours imprécis, se rapprochant de polygones semblables aux faces où elles se produisent.

Les figures sont beaucoup plus nettes quand on les produit dans l'alcool absolu à 100° . Pour réaliser cette condition, il suffit de fixer solidement un bouchon sur le tube à essais

contenant l'alcool et le cristal, et de le plonger dans l'eau bouillante pendant 5 minutes. Les figures sont alors à peine visibles en lumière naturelle. Examinées rapidement au microscope polarisant, elles se montrent biréfringentes, formées d'un seul individu cristallin ou d'un petit nombre de fragments diversement orientés. Mais la préparation ne tarde pas à s'altérer : la pellicule cristalline se brise en un grand nombre de paillettes juxtaposées.

La manière dont se brise la pellicule cristalline est quelquefois d'une régularité remarquable. Par exemple, les hexagones sur la face $p(001)$ se partagent en bandes parallèles à un côté (Schéma n° IV), ou bien trois lignes partant du centre et normales aux trois petits côtés de l'hexagone forment trois secteurs dont chacun se subdivise en bandes normales aux grands côtés (Schéma n° V). Puis chacune de ces bandes se fragmente de nouveau.

La matière qui compose les figures est anhydre. Cette observation a été faite sur des cristaux réduits en poudre et soumis aux mêmes conditions de déshydratation. La déshydratation dans l'air à 110° donne un résultat identique.

Les polygones ainsi obtenus sont généralement simples, convexes, et leurs côtés sont parallèles aux intersections de la face considérée avec les faces voisines ou même avec des faces non contigües.

Sur la face $p(001)$, on trouve des losanges dont les côtés sont parallèles aux faces $d^{\frac{1}{2}}(111)$. Souvent aussi, les angles aigus de ces losanges sont tronqués parallèlement à l'axe de symétrie. Il arrive également que les hexagones ainsi formés ont trois côtes plus grands et les trois côtés opposés plus petits, et ceux-ci sont même parfois absents, en sorte que la figure se réduit à un triangle isocèle dont le sommet se dirige vers $o^1(101)$. Sur la face $d^{\frac{1}{2}}(111)$ ce sont des parallélo-

grammes dont les côtés sont parallèles aux faces p et h^1 (100). L'un de leurs angles est quelquefois tronqué parallèlement à la face a^1 . Sur $b^{\frac{1}{2}}(\bar{1}11)$, ce sont des hexagones dont les côtés sont parallèles à p , h^1 et a^1 .



Photographie n° 13

Grossissement : 150 diamètres.

Oxalate de potassium. Face p (001 .)

Figures vues par transparence en lumière naturelle.

Les côtés obliques sont parallèles aux faces $d^{\frac{1}{2}}(111)$.

Les côtés horizontaux sont parallèles à l'axe de symétrie.

Dans la zone ph^1 , sur la face $o^1(101)$, ce sont des rectangles dont les côtés sont parallèles à p et à $d^{\frac{1}{2}}$. Sur h^1 , ce sont des losanges dont les côtés sont parallèles aux faces $d^{\frac{1}{2}}$ et $b^{\frac{1}{2}}$. Leurs angles aigus sont quelquefois tronqués par des lignes

parallèles à l'axe de symétrie. Sur $a^1(10\bar{1})$, ce sont des parallélogrammes dont les côtés sont parallèles à p et à $b^{\frac{1}{2}}$.

Toutes ces observations de détail sont résumées dans la règle du polyèdre de déshydratation, lequel a pour combinaisons principales $p, d^{\frac{1}{2}}, b^{\frac{1}{2}}, a^1, o^1$ et h^1 du polyèdre primitif.

Des figures polygonales ont été obtenues sur des faces de clivage et sur des surfaces de cassure conchoïdales, qu'on obtient le plus facilement en brisant ceux des cristaux qui ont une forme prismatique avec $d^{\frac{1}{2}}$ comme combinaison principale. Dans ce cas, les figures sont des polygones courbes dont les côtés sont parallèles aux faces $d^{\frac{1}{2}}$.

ACÉTATE DE PLOMB : M. 3.

Ces cristaux se déshydratent à la température ordinaire dans le dessiccateur en donnant des figures blanches polygonales convexes.

Les cristaux sont aplatis suivant $p(001)$ et, de plus, très allongés parallèlement à l'axe de symétrie. La face p se recouvre de figures hexagonales dont les côtés les plus développés sont parallèles à l'axe de symétrie comme le cristal primitif lui-même, et les autres côtés parallèles aux faces $m(110)$. La face $h^1(100)$, formant une bande très étroite, présente des figures rectangulaires ayant deux côtés parallèles à l'axe de symétrie, et les deux autres parallèles aux faces m . Les faces terminales très petites n'ont pas donné de résultat.

Sur la face m , les figures sont quelquefois fissurées dans leur partie centrale parallèlement à l'axe de symétrie, et la matière déshydratée est disposée plus ou moins régulièrement de chaque côté de cette ligne.

Ces fissures sont probablement en relation avec le clivage $p(001)$.

Comme je l'ai vérifié par des pesées, le résultat de la déshydratation est un sel anhydre.

ACÉTATE DE BARYUM : M.3.

Les cristaux d'acétate de baryum se déshydratent lentement à l'air libre en donnant de grosses figures blanches, non pulvérulentes, formées de faisceaux rayonnant autour du point de départ de la déshydratation et pénétrant très profondément dans la masse du cristal primitif.

Les fragments déshydratés sont formés de plages uniformément orientées malgré leur texture complexe et peu transparente.

La forme extérieure des figures est irrégulière en certains points et régulière en d'autres : certaines branches rayonnantes sont beaucoup plus longues que les autres ; dans quelques secteurs, cependant, plusieurs branches se terminent par une limite commune rectiligne et parallèle à l'une des faces du cristal primitif.

Plusieurs figures se sont présentées sous la forme de polygones simples convexes, dont tous les côtés étaient parallèles aux faces du cristal primitif.

HYPHOSPHITE DE BARYUM : M.1.

Les cristaux de ce sel se déshydratent lentement à l'air libre en donnant de grosses figures opaques et blanches composées d'aiguilles rayonnant autour du point de départ de la déshydratation. Parmi les figures, les unes sont irrégulières ou complexes, chaque aiguille se développant séparément, tandis que d'autres montrent une limite commune à toutes les aiguilles. Les figures sont alors polygonales dérivées d'un polyèdre p, h^1, m, g^1 .

J'ai vérifié par des pesées que la matière déshydratée est anhydre.

SULFATE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE MAGNÉSIUM : M.6.

Blasius a obtenu des figures de déshydratation sur les cristaux de ce sel en les chauffant à la température de 79° pendant plusieurs heures dans l'alcool sec (à $98^{\circ}8$). Les figures étaient de deux sortes. Les unes, semblables sur toutes les faces, avaient une forme arrondie; les autres, une forme polygonale sur la face p , la seule ayant donné de bons résultats. C'étaient des hexagones ou des octogones. Ces derniers avaient deux côtés parallèles à l'axe de symétrie, deux autres parallèles à $g^1(010)$, deux parallèles à l'une des faces $m(110)$ et les deux derniers parallèles à l'autre face m . La figure de corrosion produite dans la face du cristal par la déshydratation avait l'aspect d'un tronc de pyramide surbaissé. Lorsque les figures étaient hexagonales, deux côtés, parallèles à l'axe de symétrie, correspondaient exactement aux premiers côtés des figures octogonales, mais les quatre autres n'étaient parallèles à aucune face; chacun d'eux prenait une direction intermédiaire entre l'une des quatre faces m et la face g^1 , faisant avec l'arête de la face m un angle variable pouvant atteindre une vingtaine de degrés. Ces côtés étaient probablement composés d'échelons parallèles, les uns à la face m , les autres à la face g^1 .

Par le même procédé, j'ai obtenu également des figures de deux sortes, les premières à peu près circulaires et pulvérulentes, les autres anguleuses transparentes et biréfringentes, analogues à celles de Blasius, mais les côtés n'étaient pas bien rectilignes. Blasius dit que ses propres résultats ne furent pas constants.

SULFATE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE CUIVRE : M.6.

Les cristaux ayant séjourné quelques heures dans le dessiccateur à la température ordinaire se recouvrent de nom-

breuses figures en forme de fuseaux ou de losanges très aigus. Le plus grand diamètre de ces losanges, sur la face p , est parallèle au plan de symétrie; sur les faces m , g^1 et a^1 , il est parallèle à la face p .

SULFATE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE MANGANÈSE : M. 6.

Les cristaux de ce sel, chauffés dans l'étuve, se brisent en petits fragments transparents, vers la température de 80° , sans se déshydrater. C'est un exemple d'un cristal inapte à donner des figures de déshydratation.

SULFATE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE FER : M. 6.

E. Blasius ayant chauffé à 40° pendant 4 heures les cristaux de ce sel placés dans un dessiccateur phosphorique, a obtenu sur la base des figures en forme de losanges dont la grande diagonale est parallèle à la clinodiagonale de la base.

La plupart des figures que j'ai obtenues dans des conditions analogues ont un contour souvent peu précis, quoique leur forme générale soit constante pour une même face. Les meilleures ont la forme de losanges dont les diamètres sont presque égaux et orientés comme ceux de Blasius. Lorsqu'on imprègne d'huile ces figures pour les rendre transparentes, le plus grand diamètre apparaît plus profondément gravé que le reste de la figure. Entre nicols croisés, les particules déshydratées n'ont pas montré d'orientation uniforme.

Sur les faces p , e^1 , $a^{\frac{1}{2}}$, les diamètres principaux sont parallèles au plan de symétrie. Sur les faces m , ce sont des taches se rapprochant de parallélogrammes dont les côtés sont parallèles aux faces p et $a^{\frac{1}{2}}$.

ACIDE OXALIQUE : M. 2.

L'acide oxalique se déshydrate à la température ordinaire dans le dessiccateur en produisant de grosses figures blan-

ches, pulvérulentes, profondément développées dans la masse du cristal. Ces figures ont la forme de polygones simples, convexes, aux cotés souvent nets, quelquefois plus ou moins arrondis.

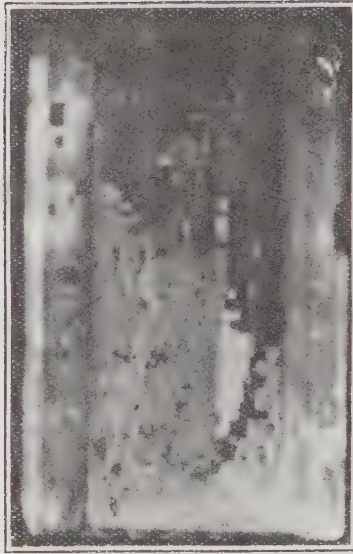
La zone principale des cristaux est parallèle à l'axe binaire. Sur les trois faces de cette zone, p (001), o^1 (101) et a^1 ($10\bar{1}$), les figures ont la forme de rectangles, d'hexagones ou d'octogones. Elles ont toujours deux cotés parallèles à l'axe binaire, et ces cotés sont les plus développés. Deux autres, assez fréquents, sont perpendiculaires aux précédents, c'est-à-dire parallèles à une face g^1 (010) qui n'existe pas sur le cristal primitif. Enfin, deux paires de cotés obliques parallèles aux faces m (110) viennent tronquer les angles droits de la figure précédente. Les figures sont rarement complètes, l'un ou l'autre des petits cotés pouvant manquer.

Sur les faces m , les figures sont le plus souvent des parallélogrammes ayant deux cotés parallèles à la face a^1 et les deux autres parallèles à p .

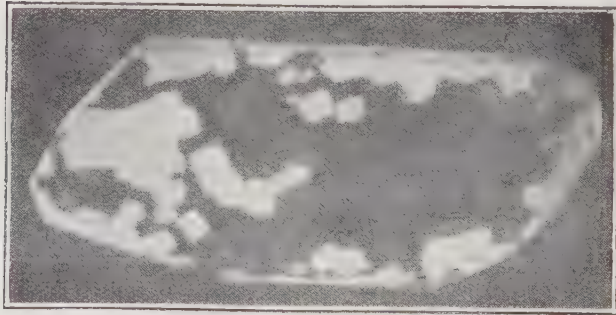
Le polyèdre de déshydratation a pour combinaisons : p (001), a^1 ($10\bar{1}$) et g^1 (010).

TARTRATE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE SODIUM : O.4.

Un gros cristal de ce sel, conservé depuis longtemps dans une collection que M. Michel a bien voulu me montrer, présente de grosses figures de déshydratation blanches, pulvérulentes et très profondes. On en obtient de semblables au dessiccateur à la température ordinaire. Sur toutes les faces de la zone verticale, les figures ont la forme de rectangles dont les cotés presque rectilignes sont parallèles, d'une part à l'arête verticale, d'autre part à la base p (001), (voir la photographie n° 14). Leur surface est légèrement déprimée et quatre fissures partent du centre de chaque figure vers les sommets, indiquant la contraction considérable produite par



Photographie n° 14. Grossissement : 4 diamètres.
 Tartrate double de sodium et d'ammonium $0,4$.
 Figures de déshydratation sur les faces de la zone verticale.



Photographie n° 15. Grossissement : 8 diamètres.
 Tartrate double de sodium et d'ammonium $0,4$.
 Figures de déshydratation sur la face p (001).

la deshydratation. Sur la base p , les figures sont généralement des hexagones plus ou moins nets (*voir* la photographie n° 15). Deux côtés sont parallèles à l'une des faces m ($1\bar{1}0$) deux autres à la face (120) et les deux derniers à la face g^1 (010). Quelquefois d'autres faces sont représentées : (140), par exemple. Ces figures non symétriques sont conformes à l'hémihédrie du cristal primitif.

J'ai vérifié par des pesées que la matière déshydratée est anhydre.

TARTRATE DOUBLE D'AMMONIUM ET DE POTASSIUM : 0.4.

Ce sel, isomorphe du précédent, se déshydrate aussi très facilement et se recouvre en quelques jours à l'air libre de figures polygonales. J'ai vérifié que le terme de cette déshydratation est l'anhydre. Sur les faces de la zone verticale, les figures sont rectangulaires : deux des côtés sont parallèles à l'axe vertical, les deux autres parallèles à la face p . Sur cette face p , les figures sont généralement moins nettes, les côtés sont plus ou moins arrondis : les meilleures figures sont octogonales, les cotés sont parallèles aux faces g^1 (010), h^1 (100) et m (110). Je n'ai constaté que des figures symétriques. A cela près les figures de ce sel sont semblables à celles du précédent.

TARTRATE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE SODIUM : 0.4.

(SEL DE SEIGNETTE).

Ce corps se déshydrate plus difficilement que les deux précédents, et donne au dessiccateur à la température ordinaire des figures en forme de fuseaux dont les bords manquent de netteté. Sur les faces de la zone verticale, ces figures sont allongées parallèlement entre elles et à l'axe vertical. Sur la

base p , les figures sont plus courtes et leur plus grand diamètre est parallèle à la macrodiagonale.

PYROPHOSPHATE DE SODIUM : M.40.

Ce sel se déshydrate dans le dessiccateur à la température ordinaire. Les cristaux se recouvrent uniformément d'une couche blanche ayant des reflets soyeux extrêmement brillants sous des incidences déterminées. Il existe deux plans principaux de réflexion ayant pour axe de zone l'axe de symétrie du cristal primitif. Le rayon réfléchi n'est perceptible que pour des directions qui font avec le rayon incident des angles inférieurs à 90° c'est-à-dire un angle inférieur à 45° avec la normale à la face réfléchissante. Ces réflexions, produites par les facettes des cristaux déshydratés, montrent que ceux-ci sont orientés sur le cristal primitif et ont avec lui une rangée commune qui est l'axe de symétrie du cristal primitif. Cette rangée est aussi un axe de symétrie des cristaux secondaires, car entre nicols croisés ces cristaux s'éteignent en même temps que le cristal primitif. De plus ils sont anhydres, comme je l'ai vérifié par des pesées.

BORAX : M.40.

Les cristaux de ce corps se déshydratent à la température ordinaire dans le dessiccateur et donnent après quelques heures des figures qui sont semblables entre elles sur une même face.

Elles ont la forme de fuseaux dont l'axe est plus nettement dessiné que les autres parties de la figure. Sur la face g^1 (010) les fuseaux sont orientés verticalement. Sur toutes les autres faces, ils sont parallèles au plan de symétrie.

NITRATE DE STRONTIUM : M. 4.

Les cristaux de nitrate de strontium s'effleurissent dès qu'ils sont essuyés. Alors, leur surface se recouvre d'une multitude de points efflorescents d'apparence circulaire; mais quand on les examine sous un fort grossissement, on voit qu'ils ont un contour très ondulé.

En ralentissant beaucoup la déshydratation, par exemple en enfermant les cristaux dans un tube dont le bouchon est percé d'une petite ouverture, ou même en les recouvrant d'huile de vaseline, on obtient de grosses figures polygonales convexes dont les côtes sont parallèles aux faces du cristal primitif.

La matière formée est limpide, et s'éteint en même temps que le cristal. Cette isotropie est à rapprocher du fait que le nitrate de strontium anhydre cristallise dans le système cubique.

Et, en effet, la matière déshydratée est anhydre, comme j'ai pu le vérifier par des pesées.

CHLORURE DE BARYUM : M. 2.

Karl Pape a signalé que les cristaux de chlorure de baryum chauffés à 58° se couvrent d'ellipses pulvérulentes. J'ai obtenu des figures à peu près semblables à toutes les températures, et particulièrement à la température ordinaire en laissant séjourner les cristaux pendant deux jours dans un dessiccateur. Si on les imprègne d'un liquide qui les rende transparentes, elles ont une teinte brune, et les particules déshydratées, très petites, sont orientées d'une manière quelconque. La forme des figures est ovoïde plus ou moins régulière, presque circulaire sur la table¹ et un peu plus allongée sur les faces latérales. Le plus grand diamètre forme, sur la

table g^1 , un angle d'environ 70° avec l'arête verticale dans l'angle obtus que fait cette arête avec la base ; sur les figures des faces latérales, il est parallèle à la face g^1 .

Certains cristaux montrent sur toutes les faces latérales des figures plus complexes. Elles sont composées d'une partie centrale sombre en forme d'X, dont l'angle aigu a sa bissectrice parallèle au plan g^1 et dont les quatre branches, larges au centre, se terminent en pointe. Cet X est entouré d'une zone plus transparente limitée par une courbe ovoïde complète ou échancrée dans l'angle aigu de l'X central.

Lorsque les figures sont produites au-dessus de 25° , dans un dessiccateur à l'acide phosphorique, les figures presque circulaires formées sur g^1 sont composées de fibres rayonnées biréfringentes ayant un allongement positif. Elles sont divisées en quatre secteurs par des diamètres parallèles à p et à h^1 . Leur biréfringence disparaît rapidement à l'air libre.

SULFATE DE SODIUM (SEL DE GLAUBER) : M. 10.

Les cristaux de sulfate de sodium commencent à se déshydrater dès qu'ils sont essuyés. Selon Karl Pape, ils se recouvrent de figures elliptiques. J'ai observé que les meilleures figures ont une forme à peu près circulaire. Mais la plupart ont une forme arrondie dont la courbure n'est pas constante : les secteurs plus saillants sont en relation avec les fissures qui se produisent dans la masse déshydratée. Chaque fissure plus ou moins ondulée part du centre de la figure dans une direction quelconque, sans relation avec la symétrie du cristal, et son extrémité est toujours dirigée vers les secteurs saillants de la figure. Ce phénomène déjà noté à propos de plusieurs autres corps montre le rôle de la diffusion dans la forme de ces figures. L'eau dégagée par la déshydratation

s'évapore plus facilement dans les parties voisines d'une fissure et la figure s'y développe plus vite.

La croissance rapide de figures est accompagnée d'un autre phénomène qui témoigne de la présence d'une phase liquide. Certaines plages périphériques s'éclairent brusquement puis redeviennent progressivement obscures. L'explication semble être celle-ci : l'obscurité diminue parce que la masse déshydratée s'impregne d'un liquide dont la réfringence est voisine de celle des particules déshydratées, ce qui diminue les pertes de lumière par réflexions multiples.

SULFITE DE SODIUM : M. 7.

Le *Sulfite de sodium* très efflorescent, se recouvre de figures à peu près circulaires, comme le sulfate de sodium.

CARBONATE DE SODIUM M : 10.

Le *Carbonate de sodium* donne aussi très rapidement des figures dont le contour est à peu près circulaire. Certaines plages périphériques des figures s'éclairent brusquement pendant la déshydratation et redeviennent progressivement obscures, témoignant la présence d'une phase liquide, comme on l'a vu un peu plus haut à propos du sulfate de sodium.

CONCLUSION.

Au cours des descriptions précédentes, les figures de déshydratation se sont classées, par des analogies frappantes, en un petit nombre de groupes bien distincts les uns des autres.

Pour essayer d'en faire une classification rationnelle, il faut réunir les traits distinctifs de chacun de ces types et montrer les rapports qui existent entre ces caractères et les conditions dans lesquelles ils se produisent.

1° *Figures polygonales dérivées d'un polyèdre de déshydratation semblable au polyèdre primitif.* — Ce type est très fréquent, il s'est présenté vingt-sept fois sur 50 espèces cristallines cités. Les figures sont polygonales; elles sont semblables et semblablement orientées sur une même face, mais varient d'une face à l'autre.

Ces variations sont synthétisées dans une règle simple. Si l'on imagine un petit polyèdre, appelé polyèdre de déshydratation, semblable au polyèdre cristallin primitif et semblablement disposé, l'intersection du polyèdre de déshydratation par la surface du cristal primitif donne un polygone semblable aux figures de déshydratation observées. Il en ressort immédiatement que les figures seront généralement semblables aux faces naturelles. Sur les arêtes, sur les sommets, sur les surfaces courbes de cassures, les figures seront des polygones gauches aux côtés droits ou courbes.

Diverses intersections parallèles du même polyèdre varient par les dimensions relatives et aussi par le nombre des côtés; de même aussi les figures ne sont pas géométriquement, mais cristallographiquement semblables entre elles; certains cotés sont quelquefois moins développés, certains même peuvent être absents. Ces variations sont du même ordre que celles qui se produisent entre les divers cristaux venus dans une même solution.

La règle du polyèdre de déshydratation s'applique surtout aux formes superficielles, aux lignes visibles du polygone qui limite la figure à sa surface. On peut se demander si elle correspond aussi au reste de la surface du solide déshydraté, c'est-à-dire si les faces de contact entre la masse déshydratée et le cristal primitif sont des faces d'indice simple du système réticulaire primitif. Il n'a pas été possible de le vérifier. Certains cas sont favorables à cette hypothèse. Dans les figures polygonales du gypse et de l'oxalate de potassium,

la teinte de biréfringence de la partie déshydratée est uniforme : son épaisseur est donc la même dans toute son étendue, et alors la surface inférieure, celle qui est en contact avec le cristal primitif, est un plan réticulaire du cristal primitif comme la face supérieure, tournée vers l'extérieur.

Mais souvent, et particulièrement lorsque les fragments déshydratés sont assez nombreux, le solide déshydraté total est plus épais au centre que sur les bords de la figure, sa forme est celle d'une pyramide surbaissée, dont les faces ressemblent aux faces vicinales des figures de dissolution. Si l'on veut admettre alors l'hypothèse du polyèdre de déshydratation, il faut supposer que les faces de contact de la masse déshydratée avec le cristal primitif sont composées de gradins parallèles aux faces théoriques.

En somme le polyèdre sans angle rentrant peut être regardé comme une limite qui est d'autant mieux atteinte que les fragments secondaires sont plus gros.

Le polygone superficiel lui-même n'est pas toujours convexe : lorsque les fragments secondaires sont nombreux, les côtés, au lieu d'être rectilignes, sont brisés en échelons quelquefois très petits jusqu'à donner l'apparence d'une courbe. La raison en est dans la diversité des orientations des fragments secondaires. Deux fragments voisins s'ils étaient identiquement orientés auraient sans doute la même vitesse d'accroissement dans une direction quelconque, mais deux fragments orientés de façons différentes doivent avoir des vitesses d'accroissement différentes pour chaque direction. Ils produisent des polygones qui ne sont pas géométriquement mais cristallographiquement semblables. Les deux polygones juxtaposés auront bien leurs éléments parallèles mais non dans le prolongement l'un de l'autre. On remarque en effet, sur les sulfates de zinc et de nickel que les angles rentrants de la figure se trouvent sur la ligne de jonction de

deux fragments contigus. (Voir les photographies n^{os} 8 et 9).

Aussi la production des figures dans l'air est généralement défavorable à la simplicité des formes, parce que la matière déshydratée y est extrêmement morcelée. Karl Pape, qui ne produisait les figures d'efflorescence que de cette manière, n'a trouvé que des figures courbes sur le sulfate de cuivre, les aluns, le dithionate de strontium, l'hyposulfite de sodium, tandis que ces mêmes figures se rapprochent davantage des formes polygonales limites lorsqu'on les fait naître dans des conditions plus favorables. On a vu que, dans presque tous les cas, l'emploi d'un liquide surtout lorsqu'il absorbe l'eau de déshydratation aboutit à des figures plus simples, et qu'en même temps les fragments secondaires sont plus gros.

Le rôle des liquides semble être à la fois thermique et mécanique. Surtout lorsque leur emploi est accompagné d'un brassage, ils égalisent les différences de températures produites par la transformation, et neutralisent ainsi les effets de la conductivité et de la dilatation, le morcellement par clivage ou par fractures. Mais ils ont aussi un rôle purement mécanique, car leur viscosité gêne les déplacements des fragments déshydratés. On a pu remarquer l'avantage d'employer un liquide très visqueux comme la glycérine, lorsqu'il ne dissout pas le corps à déshydrater, comme c'est le cas pour le gypse. Tandis que les figures polygonales se produisent rarement sur ce corps dans l'air, elles sont fréquentes dans la glycérine.

La question se pose de savoir si les figures polygonales sont en relation avec la constitution régulière des cristaux, ou bien si elles sont dues à leurs irrégularités, à leurs défauts d'homogénéité.

Cette dernière hypothèse est moins vraisemblable. Elle pourrait s'appuyer sur deux observations que je vais critiquer

1° Des cristaux qui au premier abord paraissent homogènes sont composés de plusieurs individus groupés parallèlement. Les figures polygonales ne feraient que mettre en évidence les lignes de séparation entre individus juxtaposés.

2° La croissance laisse des stigmates à la surface des cristaux et jusque dans leur masse. Ces stigmates ont souvent des formes polygonales qui doivent influencer sur la forme des figures.

D'abord pour examiner la question dans sa généralité, supposons que les cristaux d'apparence homogène soient composés en réalité d'individus cristallins juxtaposés, et séparés par des surfaces qui sont des ruptures d'homogénéité. Ces surfaces dessinent par leur intersection avec les faces naturelles du cristal des lignes polygonales dérivées du polyèdre primitif comme les figures de déshydratation, et une figure de déshydratation prenant naissance sur l'un des individus cristallins pourra s'arrêter ou au moins se ralentir dans son développement sur les bords même du contour polygonal qui le limite. Mais une telle explication ne convient pas aux figures qui s'accroissent d'un mouvement continu en restant toujours polygonales ce qui est le cas des figures de déshydratation. Ou du moins on ne peut la conserver qu'en la compliquant, par exemple en supposant que les individus cristallins sont extrêmement petits, que chaque figure en renferme un grand nombre, de telle sorte que les échelons qu'ils dessinent sur les bords de la figure ne sont plus perceptibles.

Mais alors, si les ruptures d'homogénéité affectant des formes polygonales semblables au polyèdre cristallin total sont si fréquentes, même sur des cristaux limpides, les figures polygonales ne représentent pas un phénomène exceptionnel, elles dépendent des lois générales de la cristallogé-

nie. A ce point de vue, elles rentrent dans le même ordre de phénomènes que les figures de dissolution qui peuvent également être attribuées soit aux défauts d'homogénéité, soit à la structure idéale des cristaux.

Cette dernière hypothèse reste la plus vraisemblable : il y aurait un certain parallélisme entre les deux phénomènes inverses, la cristallisation et la décristallisation; toutes deux s'opéreraient par des faces planes.

Quand aux figures de croissance, lorsqu'elles ont pu être observées, elles ne ressemblent pas aux figures de déshydratation. Sur les cristaux des sulfates de cuivre, de zinc, de nickel, par exemple, les faces des zones verticales sont striées parallèlement à l'axe de ces zones, et les raies successives sont reliées par des lignes courbes. Ces défauts de constitution, comme tous les autres, influent évidemment sur la forme des figures, mais elles n'empêchent pas celles-ci de se rapprocher d'un type limite bien différent.

Il est un dernier caractère observé sur certaines figures de déshydratation et qui est peut-être à généraliser : c'est la présence d'une phase liquide.

Mais il faut distinguer ce phénomène d'une dissolution par un liquide étranger.

Eug. Blasius et M. Gaubert, ayant produit certaines figures polygonales par l'intermédiaire de liquides déshydratants, ont pensé à rapprocher ces figures des figures de dissolution. Les liquides employés ne sont pas toujours inactifs, surtout lorsqu'ils ne sont pas bien secs et, lorsque la dissolution est appréciable, les figures déshydratées apparaissent sous la forme de pyramides dont la matière déshydratée n'occupe que la partie centrale. Mais le plus souvent dans les exemples qui ont été cités la dissolution était insignifiante, et les fragments secondaires recouvraient toute la surface corrodée du cristal primitif.

Même lorsqu'il se produit une légère dissolution, le liquide extérieur n'est pas en contact avec le cristal primitif au point où se produit la transformation. Particulièrement lorsque les fragments sont très gros, le contact des deux cristaux primitif et secondaire ne permet pas l'intervention du liquide extérieur. D'ailleurs la meilleure preuve que les faces planes ne sont pas dues à la dissolution, c'est que de nombreuses figures polygonales ont été obtenues dans l'air, par exemple sur les sulfates de manganèse, de zinc et de nickel.

La phase liquide dont on parle ici est une dissolution partielle du sel dans son eau de cristallisation. Des stries de croissances, des sillons remplis d'un liquide apparaissent sur les bords des figures, non seulement de celles qui dérivent du cristal déshydraté mais aussi quelquefois de celles qui dérivent du polyèdre primitif, notamment dans le sulfate de nickel. A la vérité, la phase liquide n'a été observée que dans les circonstances les plus favorables, lorsque la pellicule déshydratée était plus développée en profondeur ; mais il est possible que ce phénomène soit général et favorise la formation des plans naturels de l'un ou de l'autre cristal en présence.

La déshydratation accompagnée d'une phase liquide n'est pas un fait exceptionnel. Sa généralité ressort d'observations nombreuses dont je n'ai compris la signification qu'après avoir constaté *de visu* la phase liquide. Au cours de mes recherches sur la proportion d'eau éliminée correspondant à la formation de chaque espèce de figure, j'ai bien souvent observé le phénomène suivant : un cristal réduit en fragment était étalé sous une faible épaisseur pour que l'évaporation se fasse plus rapidement. Or, je constatais que cette poudre, mobile au début, devenait assez compacte quand une certaine quantité d'eau s'était dégagée. La solution formée était venue s'intercaler entre les fragments et les

avait cimentés. Si l'eau se dégageait à l'état de vapeur, les fragments n'acquerraient aucune cohésion.

Les corps très efflorescents comme le sulfate et le carbonate de sodium manifestent encore d'une autre manière la présence de la phase liquide : lorsqu'on examine une figure d'efflorescence sous le microscope par lumière transmise, elle paraît opaque à cause de la multiplicité des fragments que rencontre la lumière. Cependant on y voit apparaître brusquement des plages moins opaques : chacune de ces plages naît en un point de la périphérie et s'étend rapidement autour de ce point, puis elle redevient insensiblement opaque. Ce phénomène s'explique simplement par le dégagement d'un liquide qui vient s'intercaler entre les particules déshydratées et diminuer les différences de réfrangibilité entre les divers milieux que traverse la lumière.

On peut attribuer aussi à la présence d'une phase liquide le fait qu'aucune figure de déshydratation n'est absolument dépourvue de consistance. La matière déshydratée ne tombe pas spontanément en poussière, et lorsqu'on la remue elle se détache par masses et non par particules séparées.

2° *Figures polygonales dérivées du polyèdre secondaire.* —

Les figures de ce deuxième type se produisent dans les mêmes conditions de température et d'hygrométrie que celles du premier type, par la formation du même sous-hydrate. On n'a pu identifier que dans 4 cas les polyèdres secondaires donnant leur forme à ces figures, mais il est probable que tous les cristaux qui produisent des figures du premier type en produisent également de celui-ci.

Un caractère commun à ces figures est d'être composés de fragments cristallins plus étendus en largeur et en profondeur que celles du premier type. C'est grâce à cette particularité que les figures du deuxième type présentent presque

toujours des stries remplies de liquide, laissant un sillon creux après évaporation complète. Lorsque les cristaux secondaires sont très petits comme dans la plupart des figures du premier type, la contraction produit simplement un écartement des cristaux secondaires et la phase liquide peut s'évaporer par les fissures nombreuses et très petites. Contraction et phase liquide passent inaperçus. Mais lorsque les cristaux secondaires sont plus gros, la contraction se manifeste visiblement par une dépression en forme de sillon sur la ligne d'accroissement de la figure, et dans cette dépression la phase liquide est collectée en quantité suffisante pour être perceptible.

Les figures dérivées du polyèdre secondaire sont très variées sur un même cristal et, celles qui se ressemblent sont différemment orientées.

Dans les cas les plus simples, chaque figure est formée d'un seul individu cristallin secondaire formant avec le cristal primitif un groupement incomplet où deux faces coïncident sans qu'aucune rangée de l'un coïncide avec une rangée de l'autre. C'est l'orientation normale qui se rencontre souvent en cristallogénie : il n'est pas rare, par exemple, de trouver dans le fond d'une solution des cristaux ayant une de leurs faces naturelles collée contre le verre.

Orientation normale et forme dérivée du polyèdre secondaire sont deux caractères qui s'accompagnent généralement. Il y a entre eux une corrélation qui s'explique jusqu'à un certain point. Les fragments cristallins déshydratés sont ici dans une position plus favorable pour se limiter par leurs éléments naturels que dans le cas d'une orientation quelconque. En effet, lorsque la surface de la figure correspond à une intersection quelconque du cristal secondaire, elle ne contient aucune rangée de ce cristal, et la limite de la figure ne pourra jamais être qu'une ligne brisée composée

d'échelons appartenant à des faces diverses. On voit tout de suite, au contraire, que dans le cas d'une orientation normale la surface de la figure étant un plan réticulaire peut se limiter par ses propres rangées.

3° Figures produites avec groupement des éléments cristallins primitif et secondaire. — Les figures divisées en secteurs sont les plus remarquables de cette catégorie.

Nous en avons vu des exemples sur le gypse, sur les sulfates T.5 de la série magnésienne et, sur les ferrocyanures M.3.

Dans leurs formes les plus complètes, elles sont divisées à partir du centre en plages d'orientation optique uniforme. Deux secteurs opposés par le sommet ont la même orientation, et deux secteurs quelconques ont des orientations différentes, correspondant à deux groupements différents entre le cristal primitif et le cristal secondaire.

Les figures les plus élémentaires qui composent ces dessins compliqués sont des raies ou des fibres dont la masse recouvre de stries parallèles chacun des secteurs. Une même fibre est composée d'un seul cristal ou d'un chapelet de cristaux parallèles, dont on ne peut pas distinguer les formes à cause de leur petitesse.

Leur orientation est variable entre certaines limites. Il s'agit, en effet, d'un groupement de cristaux hétérogènes.

M. Wallerant, dans une étude de ces groupements montre pourquoi la position de deux cristaux d'espèces différentes comme ceux-ci n'est pas toujours rigoureusement déterminée :

« Les deux éléments de la forme primitive qui doivent coïncider ne font pas toujours rigoureusement le même angle dans les deux cristaux, la superposition complète n'est donc pas possible et il y a un léger flottement : tantôt deux éléments coïncident exactement, les deux autres occupant

des positions voisines; tantôt ce sont ces derniers qui sont en coïncidence, et, entre ces deux positions extrêmes, les deux cristaux peuvent occuper toutes les positions relatives. » ⁽¹⁾

C'est probablement à des flottements de ce genre que sont dues les variations constatées dans les orientations des fibres.

Un ensemble de fibres parallèles compose une plage d'orientation optique uniforme. Par exemple, sur les sulfates T.5 isomorphes du sulfate de cuivre, il se présente des figures formées d'une seule plage. Elles ressemblent à un fuseau dont les pointes sont allongées dans la direction des fibres. La ligne qui les borde est plus ou moins arrondie.

On ne peut pas s'attendre dans ce cas à une très grande régularité, étant donné la manière dont elles s'accroissent. Tandis, en effet, que chaque fibre s'allonge d'un mouvement continu, la figure ne s'étend en largeur que par la naissance de nouvelles fibres. Cette figure relativement simple n'est donc qu'une juxtaposition de figures élémentaires qui sont nées à des moments différents.

Les figures complètes ne sont pas formées par la simple juxtaposition de secteurs provenant de figures à une seule plage. Un fait à noter, c'est qu'on ne retrouve pas dans les figures complexes les formes des figures plus simples.

Les angles les plus saillants des figures complexes se trouvent à l'extrémité des diagonales, qui ne correspondent pas toujours à la direction des fibres, comme par exemple dans les figures à quatre secteurs du gypse (fig. n° 2, p. 9). La juxtaposition de deux orientations voisines modifie la vitesse d'accroissement et l'augmente notablement suivant leur ligne de jonction. A l'extrémité des lignes diamétrales, les deux

(1) F. WALLERANT, *Cristallographie*, p. 495.

orientations s'engendrent réciproquement comme dans une véritable macle. Sans cette propriété, deux secteurs voisins ne se rejoindraient que sur des angles rentrants de la figure, comme il arrive lorsque deux figures voisines se développent jusqu'à se toucher. Il n'y a d'exception que pour certains diamètres du ferrocyanure de potassium à l'extrémité desquels la figure présente des angles rentrants. Mais on sait qu'alors les séparations entre les secteurs sont dues le plus souvent à des macles entre les cristaux primitifs; ce qui est un cas tout différent de celui-ci où l'on considère les macles entre cristaux secondaires.

Les directions des diamètres sont plus variables que celles des stries, ce qui semble difficile à accorder avec des macles; mais on peut admettre que les diamètres représentent seulement les directions générales sur lesquelles les véritables plans de macle se présentent en échelons.

Autre remarque: dans les figures précédemment décrites, les parcelles déshydratées possédant des orientations diverses sont mélangées de telle sorte que la masse, composée de très petits cristaux paraît optiquement homogène. Dans les figures à secteurs, au contraire, les particules semblablement orientées sont groupées dans une même plage à l'exclusion des particules autrement orientées.

Cette séparation résulte de la vitesse de propagation de la figure dans ses diverses directions. Sans doute, à la périphérie d'un secteur n° 1, il doit naître des germes qui s'orientent parallèlement à ceux du secteur voisin, n° 2, il doit en naître partout aussi bien qu'à l'extrémité du diamètre commun aux deux secteurs. Mais ces germes n° 2 ne peuvent pas se développer dans le champ qui reste libre à la limite du secteur n° 1, attendu que leur accroissement maximum est transversal aux fibres n° 1 qui les arrêtent immédiatement et les dépassent.

Les cristaux secondaires des figures à secteurs sont très

petits, plus petits que ceux des deux types précédents. Il est probable que si l'on parvenait à produire des cristaux secondaires plus développés, leurs limites paraîtraient plus régulière et les figures à secteurs rentreraient par leur forme dans l'un ou l'autre des deux premiers types.

En effet certaines figures où l'orientation du cristal secondaire sur le cristal primitif a pu être constatée ont une forme polygonale dérivée du polyèdre primitif, par exemple le gypse.

On a vu que le gypse, chauffé dans l'huile ou dans la glycérine, donne des figures polyédriques limitées par les faces h^1 , g^1 et e^1 . D'ailleurs on ignore si les faces du cristal secondaire coïncident avec celles du cristal primitif ou si les deux modifications en présence ont seulement une rangée commune.

Il existe aussi une classe de figures où se produisent à la fois une orientation des éléments cristallins et une limitation de la figure par les faces du polyèdre secondaire. Les bâtonnets internes du gypse sont dans ce cas.

Il semble en être de même dans la production du sulfate de nickel Q.6 sur le cristal O.7. En effet, sur les faces m aussi bien que sur les faces g^1 du cristal O.7 la face p du cristal Q.6 apparaît quelquefois avec ses côtés parallèles aux arêtes verticale et horizontale du cristal primitif O.7. Bien que ce phénomène se soit présenté à plusieurs reprises, on ne peut pas regarder l'orientation comme absolument certaine, car le parallélisme des lignes ne peut être jugé que par des mesures d'angles plans, relativement peu précises.

4° Figures elliptiques. — Elles ont ceci de commun avec les figures polygonales dérivées du polyèdre primitif que sur une même face, elles sont homothétiques entre elles, et qu'elles dérivent d'un même ellipsoïde ou d'une sphère.

Une propriété distinctive de ces figures, c'est l'homogénéité de leur constitution. Le mélange des fragments déshydratés est si complet que leur ensemble n'a plus aucune orientation optique. Les fragments sont très petits et toutes les orientations optiques sont représentées partout.

Elles se distinguent encore de toutes les autres figures par leur grand développement en profondeur. De plus, la surface interne est courbe comme on peut le voir par transparence sur les cristaux limpides.

Les figures elliptiques, regardées sous un fort grossissement, ont un contour ondulé. La forme elliptique ne serait qu'approchée. C'est une limite qui est d'autant mieux atteinte que les conditions appropriées à sa formation sont mieux réalisées.

Ces conditions sont définies par une comparaison plus étroite entre les figures elliptiques et les polygonales sur les cristaux qui donnent à la fois ces deux sortes de figures.

On a remarqué, par exemple, que les figures polygonales des sulfates de fer et de zinc sont formées par l'hydrate M. 6, et les elliptiques par M. 4. Dans les dernières, il s'élimine trois fois plus d'eau que dans les précédentes.

La contraction est en même temps beaucoup plus forte. Pour le sulfate de zinc, on peut évaluer approximativement le rapport des contractions par le calcul des volumes moléculaires, ou le rapport entre le poids moléculaire et le poids spécifique. On connaît le poids spécifique 2,008 de la modification M. 6, et si l'on ne connaît pas celui de la modification M. 4, on sait au moins qu'il est supérieur à 2,6 qui est celui de la modification T. 5, car généralement les hydrates d'un même sel sont d'autant plus denses qu'ils contiennent moins d'eau de cristallisation. Il y a même une raison plus particulière de penser que la modification M. 4 est plus dense que T. 5 : c'est que, pour le sulfate de manganèse, isopoly-

morphe du sulfate de zinc, le poids spécifique de la modification M. 4 est supérieur à celui de la modification T. 3 : 2.261 pour la première et 2.099 pour la deuxième. Comme une mesure exacte n'a pas d'importance ici, nous nous contentons d'admettre que le poids spécifique du sulfate de zinc : M. 4 est supérieur à 2,6. D'où le Tableau suivant :

Sulfate de zinc.	Poids spécifique.	Poids moléculaire.	Volume moléculaire.	Contraction :
				$\frac{V_1 - V_2}{V_1}$.
O. 7	2,008	287	143	(à partir de O. 7)
M. 6	2,056	269	130	< 0,1
N. 4	> 2,6	233	< 90	> 0,36

Il en résulte que, par la formation des figures elliptiques, la quantité d'eau éliminée est trois fois plus grande, et la contraction près de quatre fois plus forte que par la formation des figures polygonales.

Une première conséquence de la contraction est la multiplication des fragments déshydratés par brisures, décollements, clivages : les particules seront d'autant plus petites que la contraction sera plus forte. De plus, la contraction provoque des mouvements, elle change les particules déshydratées de place et d'orientation : plus la contraction est forte, plus ces déplacements et ces rotations sont considérables. Ces deux points concordent avec l'observation directe : dans les figures elliptiques, les particules déshydratées sont très petites et d'orientation très mélangées.

Une autre conséquence encore est l'augmentation de la perméabilité de la masse déshydratée à la vapeur d'eau, tant à cause du morcellement lui-même que de la largeur des espaces vides. La déshydratation en profondeur devient ainsi plus facile, et les gradins se multiplient sur la surface de contact entre les deux modifications. La diffusion facile de la vapeur d'eau à travers la masse déshydratée élimine les

angles saillants aussi bien que les angles rentrants, car les points les plus attaquables sont ceux qui offrent la plus grande surface. La courbure tend à s'égaliser en tous les points de la surface, en sorte que, si la diffusion était seule en jeu, le solide déshydraté se rapprocherait d'une sphère; mais les propriétés physiques du cristal primitif, comme la conductivité, l'élasticité, etc., interviennent pour modifier la surface sphérique en un ellipsoïde.

L'importance de la diffusion sur la forme des figures a été soulignée à propos de plusieurs espèces cristallines présentant des figures peu régulières, se rapprochant cependant d'une forme circulaire ou elliptique. Dans ces figures, les irrégularités du contour coïncident avec la présence de fissures profondes et larges dans la masse pulvérulente. Les parties les plus saillantes de la figure, celles où la croissance a été le plus rapide sont aussi les plus voisines des fissures, c'est-à-dire des points où l'évaporation est le plus rapide.

Par contre, on a observé que les figures dont la forme elliptique est la plus régulière ne sont pas fissurées, mais formées d'une masse bien homogène.

En résumé, plus les fragments sont petits et la masse homogène, plus les figures se rapprochent de leur limite courbe; au contraire, plus les fragments sont gros, plus aussi les figures se rapprochent de leur limite polygonale.

Figures complexes. — Nous sommes mieux à même, à présent, d'apprécier les figures dont la complexité paraît inextricable au premier abord. Elles sont de divers genres :

Elles peuvent être des figures *multiples*, primitivement isolées et régulières, puis formant un dessin quelconque lorsqu'elles se rencontrent. Exemple, les figures dérivées d'un polyèdre secondaire sur le sulfate de manganèse T. 5.

Elles peuvent être aussi des figures *intermédiaires* entre

deux types limites, la forme polygonale et la forme elliptique. Les figures intermédiaires peuvent être composées de fragments déshydratés appartenant à la même modification, ou à deux modifications dont l'une tend à former des figures polygonales et l'autre des figures elliptiques. Exemples : sulfates magnésiens, aluns, dithionate de strontium.

Elles peuvent être aussi des figures *mixtes*, composées des deux sortes de figures polygonales, comme lorsque des figures dérivées du polyèdre secondaire prennent naissance sur les bords des figures dérivées du polyèdre primitif.

Essai de classification rationnelle. — Tous les phénomènes cristallins aboutissant à une figuration se ramènent à deux classes : 1° ceux où l'intensité varie d'une manière continue avec la direction ; 2° ceux où elle varie d'une manière discontinue. La première de ces deux classes se traduit par des lignes et des surfaces courbes, la deuxième par des droites et des plans privilégiés.

Les figures de déshydratation sont des résultantes de phénomènes appartenant à ces deux classes, et réalisent souvent des formes intermédiaires, entre deux limites idéales, l'ellipse et le polygone simple : elles imitent une courbe par un grand nombre d'échelons dont les éléments sont parallèles aux directions privilégiés. En conséquence, les figures se rapprocheront de l'une ou de l'autre limite par la diminution ou la multiplication des échelons. Lorsque ceux-ci disparaissent, la figure extérieure est un polygone simple convexe, et, lorsqu'ils se multiplient, la figure se rapproche d'une ellipse.

Quant à la structure interne des figures de déshydratation, les phénomènes d'ordre discontinu se manifestent par des droites résultant de groupements entre les cristaux déshydratés et le cristal primitif. Lorsque l'orientation des cris-

taux est quelconque, la structure est désordonnée si les fragments déshydratés sont peu nombreux ; elle paraît homogène au contraire si les fragments sont très nombreux.

Aussi la classification des figures de déshydratation peut se faire à deux points de vue :

A) Quant à leur forme extérieure, B) quant à leur structure interne. D'où les deux tableaux suivants.

A) Quant à la forme extérieure :

1° *Figures polygonales* dérivées d'un polyèdre de déshydratation ayant la forme du cristal *primitif* :

Avec ou sans groupement parallèle des éléments cristallins.

2° *Figures polygonales* dérivées d'un polyèdre de déshydratation ayant la forme du cristal *secondaire* :

Avec ou sans groupement parallèle des éléments cristallins, mais avec parallélisme d'une face du cristal primitif avec une face du cristal secondaire.

3° *Figures elliptiques* dérivées d'un ellipsoïde de déshydratation, sans orientation simple des cristaux secondaires sur le cristal primitif.

B) Quant à la structure interne :

1° *Avec groupement parallèle des éléments cristallins*, soit, par ordre de complexité croissante :

a) figures élémentaires, *fibres* ou *raies*.

b) *stries parallèles*, plages d'orientation uniforme composées des éléments précédents.

c) orientations multiples, *figures à quatre secteurs* ou *rosaces*, composées de figures striées précédentes.

La forme extérieure est polygonale ou non.

2° *Sans groupement parallèle des éléments cristallins :*

a) les cristaux déshydratés sont en petit nombre :

Structure désordonnée des figures polygonales.

b) les cristaux déshydratés sont en très grand nombre
et très petits :

Structure homogène des figures elliptiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 31 juillet 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 31 juillet 1919.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Pour le Vice-Recteur,

PHILIPPE GIDEL.



SECONDE THÈSE.



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



Physique. Les constantes critiques; leur détermination.

Vu et approuvé :

Paris, le 31 juillet 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 31 juillet 1919.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Pour le Vice-Recteur,

PHILIPPE GIDEL.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	1
Historique.....	3
Exposé détaillé.....	6
Gypse.....	6
Sulfate de cuivre.....	23
Sulfate de manganèse : T. 5.....	29
Sulfate de manganèse : M. 4.....	32
Sulfate de fer.....	33
Sulfate de cobalt.....	38
Sulfate de zinc.....	39
Sulfate de nickel : O. 7.....	46
Sulfate de nickel : Q. 6.....	49
Sulfate de magnésium.....	50
Chromate de magnésium.....	52
Sulfate mixte de cuivre et de manganèse.....	53
Sulfate mixte de cuivre et de zinc.....	53
Sulfate mixte de cuivre et de cobalt.....	53
Sulfate mixte de cuivre et de nickel : M. 7.....	54
Sulfate mixte de cuivre et de nickel : O. 7.....	54
Sulfate mixte de cobalt et de nickel : O. 7.....	54
Alun proprement dit.....	55
Alun de fer.....	55
Alun de chrome.....	55
Alun mixte de chrome et de fer.....	56
Hyposulfite de sodium.....	56
Dithionate de sodium.....	57
Dithionate de strontium.....	58
Dithionate de calcium.....	58
Dithionate de plomb.....	58
Ferrocyanure de potassium.....	60
Ferrocyanure de potassium et de sodium.....	68
Ferrocyanure de sodium.....	68
Formiate de cuivre.....	68

	Pages.
Oxalate d'ammonium.....	69
Oxalate de potassium.....	70
Acétate de plomb.....	73
Acétate de baryum.....	74
Hypophosphite de baryum.....	74
Sulfate double d'ammonium et de magnésium.....	75
Sulfate double d'ammonium et de cuivre.....	75
Sulfate double de potassium et de manganèse.....	76
Sulfate double d'ammonium et de fer.....	76
Acide oxalique.....	76
Tartrate double d'ammonium et de sodium.....	77
Tartrate double d'ammonium et de potassium.....	79
Tartrate double de potassium et de sodium.....	79
Pyrophosphate de sodium.....	80
Borax.....	80
Nitrate de strontium.....	81
Chlorure de baryum.....	81
Sulfate de sodium.....	82
Sulfite de sodium.....	83
Carbonate de sodium.....	83
CONCLUSION.....	83
Essai de classification rationnelle.....	99

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},
60572-19 Quai des Grands-Augustins, 55.
